

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-338624

(43)Date of publication of application : 08.12.2000

---

(51)Int.Cl.

G03C 1/498  
G03C 1/76

---

(21)Application number : 11-150064

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 28.05.1999

(72)Inventor : HIRABAYASHI KAZUHIKO

---

### (54) HEAT-DEVELOPABLE PHOTSENSITIVE MATERIAL AND ITS PROCESSING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a heat-developable photosensitive material for forming a printing plate using a contrast enhancing agent and improved in uneven scanning in laser beam exposure scanning by lowering contrast without deteriorating dot quality.

SOLUTION: The heat-developable photosensitive material contains organic silver grains, photosensitive silver halide grains, a reducing agent, a contrast enhancing agent, and/or a quarternary onium salt compound on a support, and an image gradation  $\gamma$  is 6.0-14.0, and the material satisfies at least one of the following conditions: (1) The thickness of an photosensitive layer is 16-25  $\mu\text{m}$ , (2) the photosensitive layer contains fine particles having an average particle diameter of 0.02-1.0  $\mu\text{m}$  in an amount of 5-50 mg/m<sup>2</sup>, (3) the photosensitive layer contains  $\geq 2$  kinds of silver halide grains different from each other in a sensitivity of 0.03 logE-0.151 logE, and each in an amount of  $\geq 10$  mol%, (4) it contains a redox compound, and (5) the light absorption of the photographic constituent layers opposite to the photosensitive layer across the support is  $\geq 0.3$  and  $< 0.7$  in the exposure wavelength.

AN 2000:863728 CAPLUS  
 DN 134:35095  
 ED Entered STN: 11 Dec 2000  
 TI Heat development photosensitive material and processing thereof  
 IN Hirabayashi, Kazuhiko  
 PA Konica Co., Japan  
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 72 pp.  
 CODEN: JKXXAF  
 DT Patent  
 LA Japanese  
 IC ICM G03C001-498  
 ICS G03C001-498; G03C001-76  
 CC 74-7 (Radiation Chemistry, Photochemistry, and Photographic and Other  
 Reprographic Processes)

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 2000338624	A	20001208	JP 1999-150064	19990528 <--
PRAI	JP 1999-150064		19990528		

CLASS

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
JP 2000338624	ICM	G03C001-498
	ICS	G03C001-498; G03C001-76
	IPCI	G03C0001-498 [ICM,7]; G03C0001-498 [ICS,7]; G03C0001-76 [ICS,7]
	IPCR	G03C0001-498 [I,C*]; G03C0001-498 [I,A]; G03C0001-76 [I,C*]; G03C0001-76 [I,A]

AB In the title photosensitive material containing organic Ag grains,  
 photosensitive  
 Ag halide grains, a reducing agent, and a contrast-improving agent and/or  
 a quaternary onium salt compound on a support, the gradation  $\gamma$  of the  
 image is 6.0-14.0. The material is processed by using a heat development  
 automatic processor including a pre-heat portion of a temperature ranging from  
 80 to 120° before the heat development portion. The material for  
 printing platemaking shows soft gradation without deterioration of dot  
 quality and uneven scanning is suppressed upon laser scanning exposure.

ST photothermog material contrast improving agent; onium compd heat  
 developable photog material; preheating photothermog processing

IT Photothermographic copying  
 (heat developable photog. material containing contrast improving agent and  
 quaternary onium compound)

IT 300708-70-7  
 RL: DEV (Device component use); MOA (Modifier or additive use); USES  
 (Uses)  
 (contrast improving accelerator; heat developable photog. material  
 containing contrast improving agent and quaternary onium compound)

IT 37049-61-9 54040-67-4 82459-02-7 176387-05-6 299163-44-3  
 312312-33-7  
 RL: DEV (Device component use); MOA (Modifier or additive use); USES  
 (Uses)  
 (heat developable photog. material containing contrast improving agent and  
 quaternary onium compound)

IT 138981-32-5 185805-07-6  
 RL: DEV (Device component use); MOA (Modifier or additive use); USES  
 (Uses)  
 (redox. compound; heat developable photog. material containing contrast  
 improving agent and quaternary onium compound)

DERWENT-ACC-NO: 2001-477665

DERWENT-WEEK: 200152

COPYRIGHT 2009 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Thermal development photosensitive material for plate making, comprises preset gamma gradation of image

INVENTOR: HIRABAYASHI K

PATENT-ASSIGNEE: KONICA CORP[KONS]

PRIORITY-DATA: 1999JP-150064 (May 28, 1999)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
JP 2000338624 A	December 8, 2000	JA

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP2000338624A	N/A	1999JP-150064	May 28, 1999

INT-CL-CURRENT:

TYPE	IPC	DATE
CIPP	G03C1/498	20060101
CIPS	G03C1/76	20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 2000338624 A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - A thermal development photosensitive material contains organic silver particle, photosensitive halogenated silver particle, reducer, and high contrast providing agent and/or quaternary onium salt compound on a support. The gradation of gamma of an image is 6-14.

DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is also included for processing of thermal development photosensitive material which involves heating the photosensitive material in preheating part at 80-120degreesC. The preheating part is provided before thermal development part in thermal development auto processor.

USE - For plate making.

ADVANTAGE - The photosensitive material is softened without degrading dot image. The scanning nonuniformity during laser exposure scanning on photosensitive material, is prevented.

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

INORGANIC CHEMISTRY

Preferred Photosensitive Material: The thermal development photosensitive material (i) has photosensitive layer of thickness 16-25  $\mu\text{m}$ , (ii) contains 5-50 mg/m<sup>2</sup> of microparticle with mean particle diameter of 0.020-1  $\mu\text{m}$  in photosensitive layer, (iii) contains two or more kinds of halogenated silver particles with sensitivity difference of 0.03-0.15 logE, and contains at least

10 mol% of each particle, (iv) contains redox compound, and (v) has photosensitive layer on one side and photograph structure layer on reverse side of support, with absorption on both sides of 0.3-0.7 upon exposure. The support has thickness of 110-150 mum.

Coating liquid (A) comprising butylacrylate, t-butylacrylate, styrene, 2-hydroxy ethylacrylate, hexamethylene-1,6-bis(ethylene urea), polystyrene microparticle, colloidal silica and specific compound in water was coated on surface of PET support to form undercoat layer (A). Coating liquid (B) comprising butylacrylate, styrene, glycidyl acrylate, hexamethylene-1,6-bis(ethylene urea), specific component in water was applied on reverse side of support, dried to form undercoat layer (B). The support was heated at 140degreesC, cooled. Inert gelatin, potassium bromide were dissolved in water, aqueous solution of (Ir(NO)Cl5), sodium chloride, potassium bromide containing silver nitrate, potassium iodide and rhodium chloride salt were added. pH of the solution was adjusted, emulsion having silver iodide bromide particle was obtained. The emulsion was desalted, behenic acid sodium solution was added, pH was adjusted, silver nitrate solution was added, stirred, ultrafiltration was carried out. Behenic acid silver particle obtained was washed, dried. Toluene and polyvinyl butyral in methyl ethyl ketone solution to silver particle, dispersed. Obtained photosensitive emulsion was applied on support, dried. Liquid containing dyestuff was applied on reverse side of layer (B). Liquid containing sensitizing dye was coated on photosensitive emulsion layer, to form surface layer. A surface protection layer was formed on surface layer. A photosensitive material was formed. Laser was irradiated on photosensitive material, image was formed, and was developed at 123degreesC for 20 seconds. The gradation of the gamma of obtained image was 0.1-1.5. A high quality smooth dot image was formed. There were no scanning nonuniformity.

TITLE-TERMS: THERMAL DEVELOP PHOTOSENSITISER MATERIAL PLATE COMPRISE PRESET  
GAMMA GRADATION IMAGE

DERWENT-CLASS: G06 P83 S06

CPI-CODES: G05-A; G06-C06; G06-D05; G06-F01; G06-G01;

EPI-CODES: S06-C02A;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: 2001-143231

Non-CPI Secondary Accession Numbers: 2001-353518

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the heat developing photosensitive material for platemaking which performs a laser exposure scan in more detail about a heat developing photosensitive material.

[0002]

[Description of the Prior Art]Conventionally, in the field of printing platemaking or medical science, the waste fluid accompanying the wet process of an image forming material poses a problem on workability, and loss in quantity of processing waste fluid is strongly desired also from environmental protection and a space-saving viewpoint in recent years. Then, the art about the light-and-heat photographic materials of the photograph use which efficient exposure is possible and can form a clear black image with high resolution with a laser imagesetter or a laser imager is needed. As this art, for example U.S. Pat. No. 3,152,904, Said 3,487,075 No. and "dry silver photographic-materials (DrySilver Photographic Materials)" (Marcel Handbook of Imaging Materials) by D. Morgan (Morgan) The heat developing photosensitive material which contains an organic silver salt, photosensitive silver halide grain, a reducing agent, and a binder on a base material is known as indicated to Dekker, Inc.48-1991, etc.

[0003]These heat developing photosensitive materials form a photograph in heat developing treatment, and contain the color tone agent which controls a silver color tone a reducible silver source (organic silver salt), a photosensitive silver halide, a reducing agent, and if needed in the state where it usually (organicity) distributed in the binder matrix. This heat developing photosensitive material is developed by heating at ordinary temperature, to an after-exposure elevated temperature (for example, 80-150 \*\*), although it is stable. Silver is generated through the oxidation-reduction reaction between an organic silver salt (it functions as an oxidizer), and a reducing agent by heating. This oxidation-reduction reaction is promoted by the catalysis of

the latent image generated in the silver halide in exposure. The silver generated by the reaction of the organic silver salt in an exposure region provides a black image, this makes a non exposure area and contrast, and formation of a picture is made. This reaction process advances without supplying treating solutions, such as water, from the exterior.

[0004]By the way, in the case of the heat developing photosensitive material which uses a high contrast-ized agent, although it was indispensable that it was high contrast as for the photosensitive materials for platemaking, since it became high contrast too much, it had the fault that scanning nonuniformity arose in a laser exposure scan. To be unable to make this heat developing photosensitive material make it bearish in quantity change of a high contrast-ized agent, and to be that dot quality will deteriorate and to be satisfied with mere bearish-ization of the opposite performance of improvement of the scanning nonuniformity in such a laser exposure scan and maintenance of dot quality was desired.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]Therefore, the purpose of this invention is to provide the heat developing photosensitive material for platemaking which made it become bearish for not degrading dot quality, and improved the scanning nonuniformity of the laser exposure scan and which uses a high contrast-ized agent.

[0006]

[Means for Solving the Problem]The purpose of this invention was attained by the following composition.

[0007]1) A heat developing photosensitive material characterized by the gradation gamma of a picture being 6.0 or more and 14.0 or less in a heat developing photosensitive material which contains organic silver particles, photosensitive silver halide grain, a reducing agent, a high contrast-ized agent, and/or the 4th class onium salt compound on a base material.

[0008]2) A heat developing photosensitive material given in said 1 satisfying at least one of the following conditions in a heat developing photosensitive material containing organic silver particles, photosensitive silver halide grain, a reducing agent, a high contrast-ized agent, and/or the 4th class onium salt compound on a base material.

[0009]Thickness of a photosensitive layer in being [ they / not less than 16 micrometers and 25 micrometers or less ] (2) photosensitive layer (1) Mean particle diameter of 0.02 micrometers or more, In more than  $5 \text{ mg/m}^2$ , containing [ below  $50 \text{ mg/m}^2$  ] (3) sensitivity differences a particle of 1.0 micrometer or less 0.03 or more logE, On both sides of containing [ contain two or more sorts of silver halide particles of 0.15 or less logE, and ]-being [ each particle / at least / more than 10mol% ]-in mol ratio (4) redox compound (5) base material, absorption in an exposure wavelength of photograph forming layers of an opposite hand with a photosensitive layer 0.3 or more. A disposal method of a heat developing photosensitive material of said 1 or 2 which has a preheating part before a heat developing section of a being [ it / less than 0.7 ] 3

heat-developing automatic processor, and is characterized by temperature of this preheating part being 80-120 °C.

[0010]4) A heat developing photosensitive material of said 1 or 2, wherein thickness of a base material is not less than 110 micrometers and 150 micrometers or less.

[0011]5) A disposal method of a heat developing photosensitive material given in said 3, wherein thickness of a base material is not less than 110 micrometers and 150 micrometers or less.

[0012]Hereafter, this invention is explained in full detail.

[0013]Gradation gamma of a picture of this invention was made into a slope of a line which connects a point of concentration 0.1 and concentration 1.5 which deducted fogging concentration (fog) of a characteristic curve. For reconciling dot quality (DQ) and scanning nonuniformity, the gradation gamma is 6.0 or more and 14.0 or less, and 7.0 or more and 12.0 or less are preferred. gradation -- in order to make gamma into 6.0 or more and 14.0 or less, there are the following means, for example.

[0014]It is that thickness of a photosensitive layer of this invention shall be not less than 16 micrometers and 25 micrometers or less, and not less than 16 micrometers and 20 micrometers or less are more preferred. In 16 micrometers or less, DQ becomes good too much too thinly, and scanning nonuniformity is conspicuous. If temperature is raised on the other hand in order for development not to progress enough into desired developing time but to make it follow development, when larger than 25 micrometers, contraction of a PET base material will become large, or fogging will become high. Thickness photoed and measured a section with an electron microscope.

[0015]It is making mean particle diameter of 0.02 micrometers or more, and a particle of 1.0 micrometer or less below 50 mg/m<sup>2</sup> contain [ more than 5 mg/m<sup>2</sup> ] in a photosensitive layer, and below 30 mg/m<sup>2</sup> is [ more than 10 mg/m<sup>2</sup> ] more preferred. As for particle diameter, 0.03 micrometers or more and 0.08 micrometer or less are more preferred. If particle diameter is set to less than 0.02 micrometer, in a photosensitive layer, it will not distribute uniformly, but it will condense, and will become a pinhole. If larger than 1.0 micrometer, this will also serve as a pinhole.

[0016]With particles of this invention, silica of a Switzerland patent [ No. 330,158 ] statement, Glass powder of a France patent [ No. 1,296,995 ] statement, alkaline-earth metals given in the British patent No. 1,173,181, Inorganic substance particles, such as carbonate, such as zinc; Starch given in U.S. Pat. No. 2,322,037, A starch derivative indicated to the Belgium patent No. 625,451 or the British patent No. 981,198, Polystyrene or polymethylmethacrylate indicated to polyvinyl alcohol given in JP,44-3643,B, and the Switzerland patent No. 330,158, Organic matter particles like polyacrylonitrile of a statement and polycarbonate given in U.S. Pat. No. 3,022,169 are put in U.S. Pat. No. 3,079,257.

[0017]As desirable particles, infinite form silica, boron nitride, aluminum nitride, Globular form silica, a titanium dioxide, magnesium oxide, an aluminum oxide, Calcium carbonate, hydroxyapatite, magnesium carbonate, barium sulfate, There are strontium sulfate, polymethylmethacrylate, polymethyl acrylate, polystyrene, polyacrylonitrile, cellulose acetate, cellulose propionate, silicone, Teflon, etc. What embellished the surface using that into which a wax and silicone oil were infiltrated in order to give slide nature to particles, a silane coupling agent, a titanium coupling agent, etc. can also be used.

[0018]In this invention, it is that sensitivity differences make two or more sorts of silver halide particles of 0.03 or more logE and 0.15 logE or less contain. As for sensitivity differences, 0.03 or more logE and 0.08 logE or less are more preferred. In sensitivity differences of 0.03 or less logE, an effect of scanning nonuniformity improvement is seldom seen, but when larger than 0.15logE, a characteristic curve will be what is called a two-step curve, and degradation of DQ will become large. sensitivity differences are given to particles -- being alike -- how, such as doping of particle diameter change, Rh, etc., -- a means [ like ] may be used.

[0019]It is also a means for making gradation gamma into 6.0 or more and 14.0 or less to make absorption in an exposure wavelength of a backing layer into 0.3 or more and less than 0.7. As for absorption, 0.5 or more and less than 0.7 are more preferred. Halation is enlarged and is made to make it bearish by making absorption maximum of a backing layer into less than 0.7. As for halation, 0.7 or more are not enough as absorption maximum, and if it becomes less than 0.3, it is conspicuous that a pattern of the backs, such as a drum, and a shade of dirt are reflected in photosensitive materials, and are crowded with not less than 90% of tint output.

[0020]In this invention, it has a preheating part before a heat developing section, and temperature of preheating is 80-120 \*\*. Since development progresses by preheating and density unevenness decreases, it is effective also for scanning nonuniformity.

[0021]Thickness is not less than 110 micrometers and 150 micrometers or less, and, as for a base material of this invention, not less than 110 micrometers and 130 micrometers or less are more preferred. If it becomes larger than 150 micrometers, an interference fringe will deteriorate. In not less than 110 micrometers and 150 micrometers or less, there is less degradation of DQ and scanning nonuniformity is good. As a base material, PET is preferred.

[0022]A redox compound is contained in this invention. By [ concerning this invention ] oxidizing explains a redox compound which may emit a development restrainer.

[0023]Redox compounds are hydroquinone, catechols, naphthohydroquinone, aminophenols, pyrazolidone, type hydrogen, and reductones as a redox group. A compound and a following general formula with which a desirable redox compound has a -NHNH-basis as a redox group [3]\*\*[4]\*\*[5]\*\*[6]\*\*[7]orIt is a compound expressed with [8].

[0024]As a compound which has a -NHNH-basis as a redox group, it is the following general



formula. [RE-a] or It is by [RE-b].

[0025] General formula [RE-a]

T-NHNHCO-(Time)-PUG general formula [RE-b]

T-NHNHCOCO-(Time)- T expresses an aryl group which may be replaced, or an alkyl group which may be replaced among a PUG type. It is what contains the benzene ring and a naphthalene ring as an aryl group expressed with T, This ring may be replaced by various substituents and as a desirable substituent A straight chain, an alkyl group (desirable -- the carbon numbers 2-20, for example, a methyl group, and an ethyl group.) of branching alkoxy groups (desirable -- the carbon numbers 2-21, for example, a methoxy group,.), such as an isopropyl group and dodecyl aliphatic series acylamino groups (what has an alkyl group of the carbon numbers 2-21 preferably.), such as an ethoxy basis For example, aromatic acylamino groups, such as an acetylamino group and a heptylamino group, etc. are mentioned, Besides these, an aromatic ring which is not replaced [ the above substitution or ] contains a thing united by a connecting group like -CONH-, -O-, -SO<sub>2</sub>NH-, -NHCONH-, and -CH<sub>2</sub>CH=N-, for example.

[0026] As a photograph usefulness group with which it is expressed as PUG, 5-nitroindazole, 4-nitroindazole, 1-phenyltetrazole, 1-(3-sulfophenyl) tetrazole, 5-nitrobenztriazole, 4-nitrobenztriazole, 5-nitroimidazole, 4-nitroimidazole, etc. are mentioned. These development control compounds are connectable with a hetero atom of N or S via direct or Time (timing group) via hetero atoms, such as N and S, to -CO- or a -COCO-part which a T-NHNH-basis combines. In addition, what introduced development control groups, such as triazole, indazole, imidazole, a thiazole, and thiadiazole, into a hydroquinone compound with a ballast group can be used. For example, 2-(dodecylethyleneoxide thiopropionic acid amide)-5-(5-nitroindazole 2-yl) hydroquinone, 2-(stearyl amide)-5-(1-phenyltetrazole 5-thio) hydroquinone, 2-(2,4-di-t-amyl phenoxypropionic acid amide)-5-(5-nitro triazole-2-yl) hydroquinone, 2-dodecylthio- 5-(2-mercaptothio thiadiazole 5-thio) hydroquinone, etc. are mentioned.

[0027] Time expresses a timing group among a formula and Desirable -OCH<sub>2</sub>- or other divalent timing groups, For example, a thing of a statement is mentioned to U.S. Pat. No. 4,248,962, said 4,409,323 No. or said 3,674,478 No., the research disclosure 21228 (December, 1981) or JP,57-56837,A, JP,4-438,A, etc. There may not be any Time basis.

[0028] The redox compound can refer to a statement of U.S. Pat. No. 4,269,929, and can compound it. A redox compound can be made to contain in a hydrophilic colloid layer via an interlayer among a hydrophilic colloid layer which adjoins the inside of an emulsion layer, or an emulsion layer.

[0029] Addition of a redox compound Alcohols, such as methanol and ethanol, Glycols, such as ethylene glycol, triethylene glycol, and propylene glycol. It can add, after dissolving in ketone, such as ester species, such as ether, dimethylformamide, dimethylsulfoxide, a tetrahydrofuran,

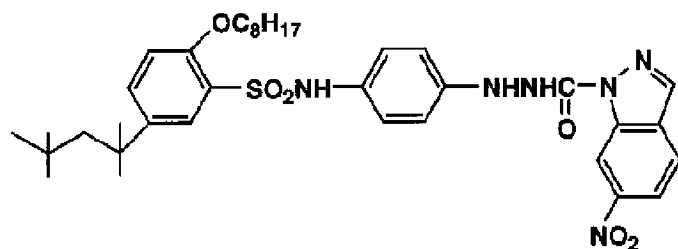
and ethyl acetate, acetone, and methyl ethyl ketone. Mean particle diameter can distribute arbitrarily what melts into neither water nor an organic solvent easily to 0.01 to 6micro by high-speed impeller distribution, sand mill distribution, ultrasonic dispersion, ball mill distribution, etc. In distribution, surface active agents, such as an anion and Nonion, a thickener, latex, etc. can be added, and it can distribute to it. The addition is the range of  $10^{-4}$  to  $10^{-2}$  mol preferably from  $10^{-6}$  to  $10^{-1}$  mol per 1 mol of silver halides.

[0030]General formula[RE-a] orA desirable compound is especially listed below among compounds expressed with [RE-b].

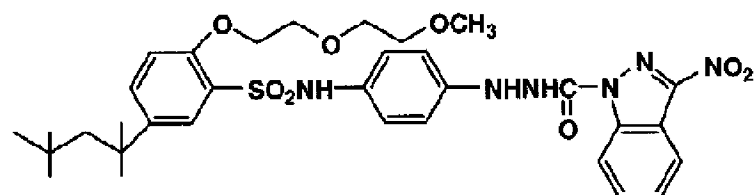
[0031]

[Formula 1]

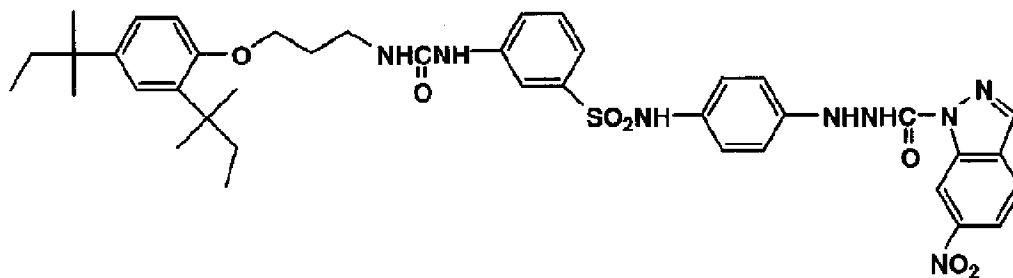
RE-1



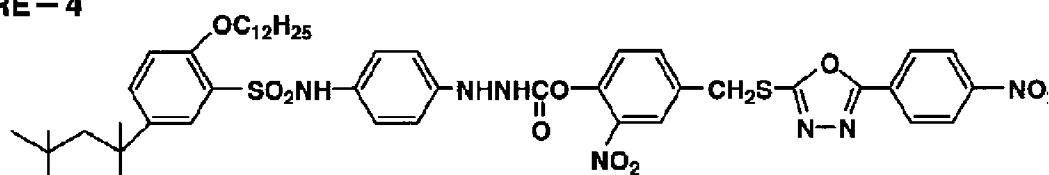
RE-2



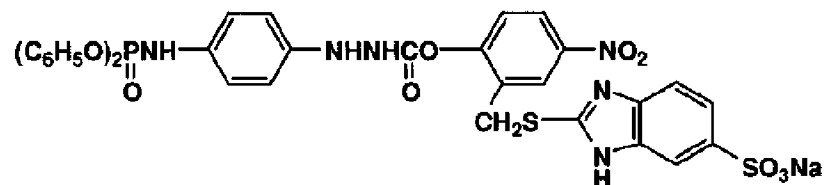
RE-3



RE-4



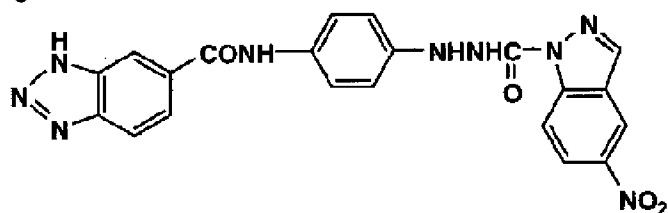
RE-5



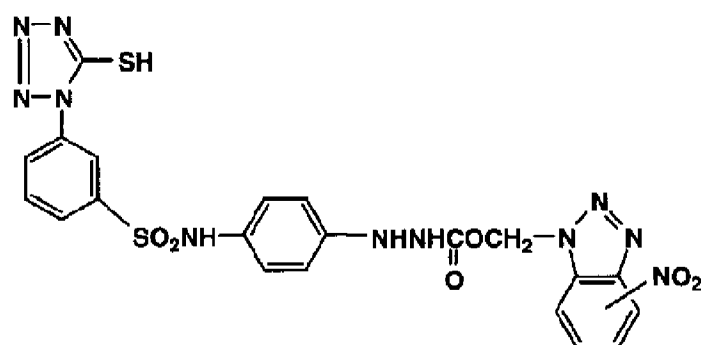
[0032]

[Formula 2]

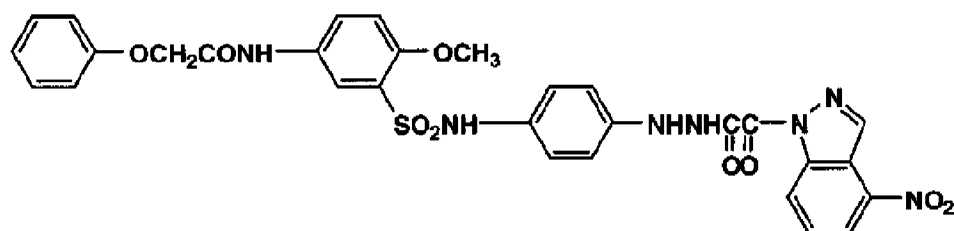
RE-6



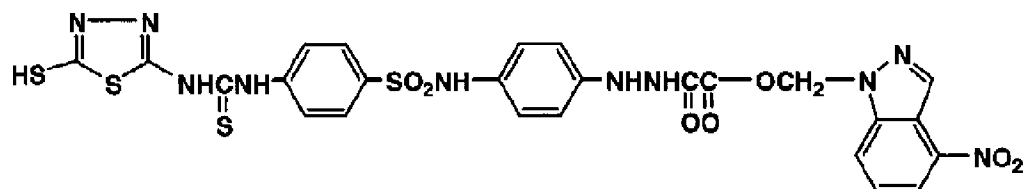
RE-7



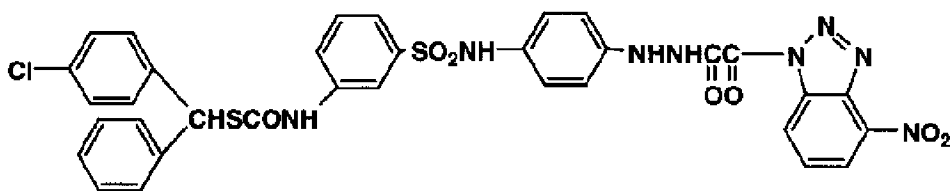
RE-8



RE-9



RE-10



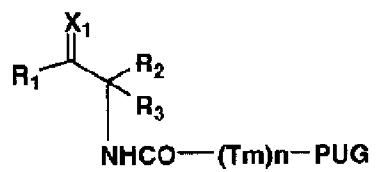
[0033]as the example of other desirable redox compounds -- the JP,4-245243,A 236 (8) page -  
 - "-- it is R-1 to R-50 indicated to the 0053-250 (22) page "0068."

[0034]Following general formula[3]\*\*[4]\*\*[5]\*\*[6]\*\*[7]orThe redox compound expressed with [8]  
 is explained.

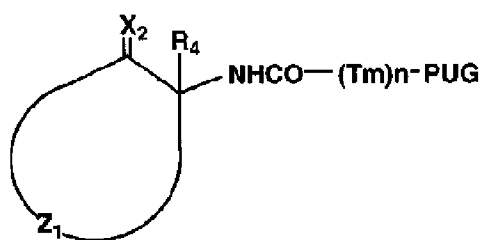
[0035]

[Formula 3]

一般式〔3〕



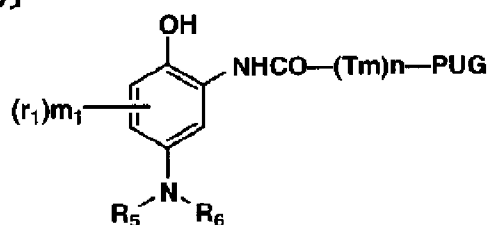
一般式〔4〕



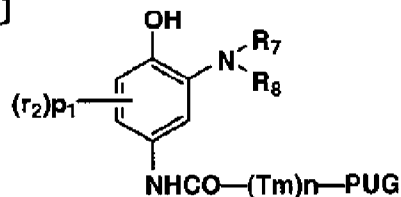
[0036]

[Formula 4]

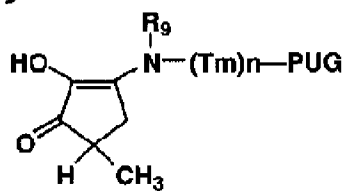
## 一般式 [5]



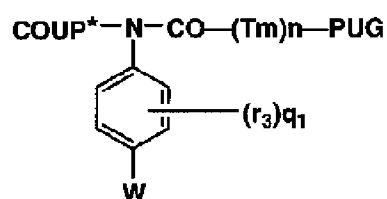
## 一般式 [6]



## 一般式 [7]



## 一般式 [8]



[0037]  $R_1$  expresses an alkyl group, an aryl group, or a heterocycle group among a formula.  $R_2$  and  $R_3$  express a hydrogen atom, an acyl group, a carbamoyl group, a cyano group, a nitro group, a sulfonyl group, an aryl group, an oxalyl group, a heterocycle group, an alkoxy carbonyl group, or an aryloxy carbonyl group.  $R_4$  expresses a hydrogen atom.  $R_5 - R_9$  express a hydrogen atom, an alkyl group, an aryl group, or a heterocycle group.  $r_1$ ,  $r_2$ , and  $r_3$  express a substituent replaceable to the benzene ring.  $X_1$  and  $X_2$  express O or NH.  $Z_1$  expresses an atomic group required to constitute the heterocycle of 5 - 6 member. As heterocycle of 5 - 6 member expressed with  $Z_1$ , a monocycle or a condensed ring may be sufficient and the

heterocycle of 5 which has at least one sort of O, S, and N atom in endocyclic - 6 members is mentioned. On these rings, it may have a substituent.

[0038]W expresses  $N(R_{10})R_{11}$  or OH and  $R_{10}$  and  $R_{11}$  express a hydrogen atom, an alkyl group, an aryl group, or a heterocycle group.

[0039]COUP expresses coupler residue which can cause an oxidant and a coupling reaction of an aromatic primary amine developing agent, and \* expresses a coupling part of a coupler. Tm expresses a timing group.  $m_1$  and  $p_1$  express an integer of 0 to 3.  $q_1$  expresses an integer of 0 to 4. n expresses 0 or 1. PUG expresses a development restrainer.  $-OCH_2-$  or other divalent timing groups desirable as a timing group expressed with Tm, For example, a thing of a statement is mentioned to U.S. Pat. No. 4,248,962, said 4,409,323 No. or said 3,674,478 No., Reserch Disclosure21228 (December, 1981) or JP,57-56837,A, JP,4-438,A, etc.

[0040]A development restrainer to which a development restrainer desirable as PUG has a statement, for example in U.S. Pat. No. 4,477,563, JP,60-218644,A, 60-221750, 60-233650, or 61-11743 is mentioned.

[0041]A methyl group, p-methoxypheny group, a pyridyl group, etc. are mentioned preferably as an alkyl group, an aryl group, and a heterocycle group which are expressed with  $R_1$  and  $R_5 - R_{11}$ . They are an acyl group, a carbamoyl group, and a cyano group preferably in an acyl group and a carbamoyl group which are expressed with  $R_2$  and  $R_3$ , a cyano group, a nitro group, a sulfonyl group, an aryl group, an oxalyl group, a heterocycle group, an alkoxy carbonyl group, and an aryloxy carbonyl group. As for the sum total of a carbon number of these bases, it is preferred that it is 1-20.  $R_1 - R_{11}$  may have a substituent further and as this substituent,

For example, halogen atoms (a chlorine atom, a bromine atom, etc.), an alkyl group. for example, a methyl group, an ethyl group, an isopropyl group, and a hydroxyethyl group. Cycloalkyl groups, such as a METOKI methyl group, a trifluoromethyl group, and t-butyl group. (For example, a cyclopentyl group, a cyclohexyl group, etc.), and aralkyl groups. (For example, benzyl, 2-phenethyl group, etc.), and aryl groups. (For example, a phenyl group, a naphthyl group, p-tolyl group, p-chlorophenyl group, etc.), an alkoxy group (for example, a methoxy group, an ethoxy basis, and an isopropoxy group.) Aryloxy groups (for example, phenoxy group etc.), such as a butoxy group, a cyano group, The acylamino group (for example, an acetyl amino group, a propionyl amino group, etc.), An alkylthio group (for example, a methylthio group, an ethyl thio group, a butyl thio group, etc.), Arylthio groups (for example, phenylthio group etc.), a sulfonylamino group. (For example, a methanesulfonylamino group, a benzenesulphonyl amino group, etc.), ureido groups (for example, 3-methyl ureido group, a 3,3-dimethyl ureido group, a 1,3-dimethyl ureido group, etc.), a sulfamoylamino group (for example) carbamoyl groups (for example, a

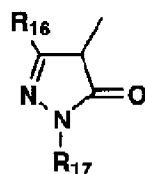
methylcarbamoyl group.), such as a dimethyl sulfamoylamino group Sulfamoyl groups, such as an ethylcarbamoyl group and a dimethylcarbamoyl group. (For example, an ethyl sulfamoyl group, a dimethyl sulfamoyl group, etc.), An alkoxycarbonyl group (for example, a methoxycarbonyl group, an ethoxycarbonyl group, etc.), An aryloxy carbonyl group (for example, phenoxy carbonyl group etc.), a sulfonyl group (for example, a methane sulfonyl group and a butane sulfonyl group.) acyl groups (for example, an acetyl group and a propanoly group.), such as a phenyl slufonyl group amino groups (for example, a methylamino group and an ethylamino group.), such as a BUCHIROIRU group Hydroxyls, such as a dimethylamino group, a nitro group, imido groups (for example, phthalimide group etc.), and heterocycle groups (for example, a pyridyl group, a benzimidazolyl group, a benzthiazolyl group, a benzoxazolyl group, etc.) are mentioned.

[0042]The following can be mentioned as coupler residue expressed with COUP. There are a phenol coupler, a naphthol coupler, etc. as cyan coupler residue. As a magenta coupler, there are a pyrazolone coupler, a pyrazolo triazole coupler, a cyanoacetylcumarone coupler, an opening-and-closing acyl acetonitrile coupler, an inda ZORON coupler, etc. As yellow coupler residue, there are a benzoylacetanilide coupler, a pivaloyl acetanilide coupler, a MARONJI anilide coupler, etc. As non-coloration coupler residue, there are opening and closing or annular active methylene compounds (for example, inda non, cyclopentanone, malonic diester, imidazolinone, OKISAZO linon, thiazolinone, etc.). What is preferably used in this invention among coupler residue furthermore expressed with Coup can be expressed with a general formula (Coup-1) - a general formula (Coup-8).

[0043]

[Formula 5]

一般式(Coup-1)



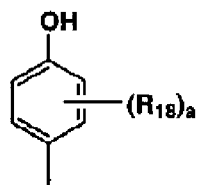
[0044] $R_{16}$  in a formula expresses the acylamino group, an anilino group, or an ureido group, and  $R_{17}$  expresses the phenyl group which may be replaced by the halogen atom, the alkyl group, alkoxy group, or cyano group beyond one piece or it.

[0045]

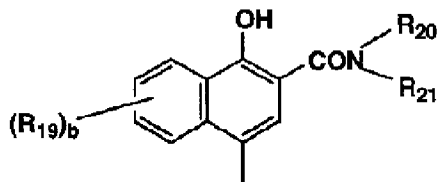
[Formula 6]



## 一般式(Coup-2)



## 一般式(Coup-3)

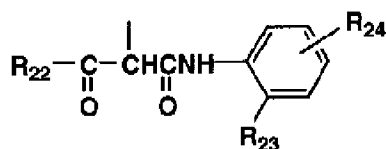


[0046]  $R_{18}$  and  $R_{19}$  among a formula A halogen atom, the acylamino group, Expressing an alkoxy carbonyl amide group, a sulfo ureido group, an alkoxy group, an alkylthio group, a hydroxy group, or an aliphatic group,  $R_{20}$  and  $R_{21}$  express an aliphatic group, an aromatic group, or a heterocycle group respectively. Either  $R_{20}$  or  $R_{21}$  may be a hydrogen atom. a expresses the integer of 1-4 and b expresses the integer of 0-5. When a and b are plurality,  $R_{18}$  may be the same or it may differ, and  $R_{19}$  may be the same or may differ.

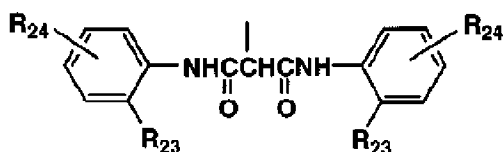
[0047]

[Formula 7]

## 一般式(Coup-4)



## 一般式(Coup-5)

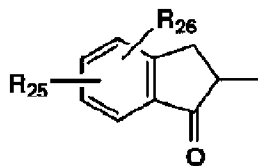


[0048]  $R_{22}$  expresses the 3rd class alkyl group or an aromatic group among a formula, and  $R_{23}$  expresses a hydrogen atom, a halogen atom, or an alkoxy group.  $R_{24}$  expresses the acylamino group, an aliphatic group, an alkoxycarbonyl group, a sulfamoyl group, a carbamoyl group, an alkoxy group, a halogen atom, or a sulfonamide group.

[0049]

[Formula 8]

## 一般式(Coup-6)

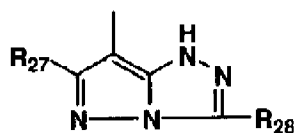


[0050]  $R_{25}$  expresses an aliphatic group, an alkoxy group, the acylamino group, a sulfonamide group, a sulfamoyl group, and a diacylamino group among a formula, and  $R_{26}$  expresses a hydrogen atom, a halogen atom, and a nitro group.

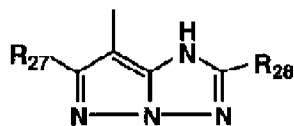
[0051]

[Formula 9]

## 一般式(Coup-7)



## 一般式(Coup-8)



## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1]A heat developing photosensitive material characterized by the gradation gamma of a picture being 6.0 or more and 14.0 or less in a heat developing photosensitive material which contains organic silver particles, photosensitive silver halide grain, a reducing agent, a high contrast-ized agent, and/or the 4th class onium salt compound on a base material.

[Claim 2]The heat developing photosensitive material according to claim 1 satisfying at least one of the following conditions in a heat developing photosensitive material containing organic silver particles, photosensitive silver halide grain, a reducing agent, a high contrast-ized agent, and/or the 4th class onium salt compound on a base material.

Thickness of a photosensitive layer in being [ they / not less than 16 micrometers and 25 micrometers or less ] (2) photosensitive layer (1) Mean particle diameter of 0.02 micrometers or more, In more than  $5 \text{ mg/m}^2$ , containing [ below  $50 \text{ mg/m}^2$  ] (3) sensitivity differences a particle of 1.0 micrometer or less 0.03 or more logE, On both sides of containing [ contain two or more sorts of silver halide particles of 0.15 or less logE, and ]-being [ each particle / at least / more than 10mol% ]-in mol ratio (4) redox compound (5) base material, absorption in an exposure wavelength of photograph forming layers of an opposite hand with a photosensitive layer 0.3 or more. It is less than 0.7. [Claim 3]Claim 1 which has a preheating part before a heat developing section of a heat developing automatic processor, and is characterized by temperature of this preheating part being 80-120 \*\*, or a disposal method of a heat developing photosensitive material of 2.

[Claim 4]Claim 1, wherein thickness of a base material is not less than 110 micrometers and 150 micrometers or less, or 2 heat developing photosensitive materials.

[Claim 5]A disposal method of the heat developing photosensitive material according to claim 3, wherein thickness of a base material is not less than 110 micrometers and 150 micrometers or less.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-338624

(P2000-338624A)

(43) 公開日 平成12年12月8日 (2000. 12. 8)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターミナル* (参考)
G 0 3 C 1/498	5 0 4	G 0 3 C 1/498	5 0 4 2 H 1 2 3
	5 0 1		5 0 1
1/76	3 5 1	1/76	3 5 1

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 72 頁)

(21) 出願番号 特願平11-150064

(22) 出願日 平成11年5月28日 (1999. 5. 28)

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 平林 和彦

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

Fターム (参考) 2H123 AB00 AB01 AB03 AB23 AB28

BA00 BA01 BA32 BA64 BB00

BB02 BB15 BB31 BB34 CB00

CB01 CB03

(54) 【発明の名称】 熱現像感光材料とその処理方法

(57) 【要約】

【課題】 網点品質を劣化させずに軟調化させて、レーザー露光走査の走査ムラを改良した、硬調化剤を使用するところの製版用熱現像感光材料を提供すること。

【解決手段】 支持体上に有機銀粒子、感光性ハロゲン化銀粒子、還元剤、硬調化剤及び／又は4級オニウム塩化合物を含有する熱現像感光材料において、画像の階調 $\gamma$ が6.0以上、14.0以下であることを特徴とする熱現像感光材料。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に有機銀粒子、感光性ハロゲン化銀粒子、還元剤、硬調化剤及び／又は4級オニウム塩化合物を含有する熱現像感光材料において、画像の階調 $\gamma$ が6.0以上、14.0以下であることを特徴とする熱現像感光材料。

【請求項2】 支持体上に有機銀粒子、感光性ハロゲン化銀粒子、還元剤、硬調化剤及び／又は4級オニウム塩化合物を含有する熱現像感光材料において、以下の条件の少なくとも1つを満足することを特徴とする請求項1に記載の熱現像感光材料。

(1) 感光層の厚みが16 $\mu$ m以上、25 $\mu$ m以下であること

(2) 感光層中に平均粒径0.02 $\mu$ m以上、1.0 $\mu$ m以下の微粒子を5mg/m<sup>2</sup>以上、50mg/m<sup>2</sup>以下含有すること

(3) 感度差が0.031logE以上、0.151logE以下のハロゲン化銀粒子を2種以上含有し、各々の粒子がm $\phi$ 1比で少なくとも10m $\phi$ 1%以上であること

(4) レドックス化合物を含有すること

(5) 支持体をはさんで感光層とは反対側の写真構成層の露光波長における吸収が0.3以上、0.7未満であること

【請求項3】 熱現像自現機の熱現像部の前にプレヒート部を有し、該プレヒート部の温度が80～120℃であることを特徴とする請求項1又は2の熱現像感光材料の処理方法。

【請求項4】 支持体の厚みが110 $\mu$ m以上、150 $\mu$ m以下であることを特徴とする請求項1又は2の熱現像感光材料。

【請求項5】 支持体の厚みが110 $\mu$ m以上、150 $\mu$ m以下であることを特徴とする請求項3に記載の熱現像感光材料の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は熱現像感光材料に関し、更に詳しくはレーザー露光走査を行う製版用熱現像感光材料に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、印刷製版や医療の分野では、画像形成材料の湿式処理に伴う廃液が作業性の上で問題となっており、近年では環境保全、省スペースの観点からも処理廃液の減量が強く望まれている。そこで、レーザー・イメージセッターやレーザー・イメージャーにより効率的な露光が可能で、高解像度で鮮明な黒色画像を形成することができる写真用途の光熱写真材料に関する技術が必要とされている。この技術として、例えば米国特許第3,152,904号、同3,487,075号及びD. モーガン(Morgan)による「ドライシルバ写真材料(Dry Silver Photograph

ic Materials)」(Handbook of Imaging Materials, Marcel Dekker, Inc. 48, 1991)等に記載されているように、支持体上に有機銀塩、感光性ハロゲン化銀粒子、還元剤及びバインダーを含有する熱現像感光材料が知られている。

【0003】これらの熱現像感光材料は、熱現像処理にて写真画像を形成するもので、還元可能な銀源(有機銀塩)、感光性ハロゲン化銀、還元剤及び必要に応じて銀の色調を抑制する色調剤を通常(有機)バインダーマトリックス中に分散した状態で含有している。該熱現像感光材料は常温で安定であるが、露光後高温(例えば、80～150℃)に加熱することで現像される。加熱することで有機銀塩(酸化剤として機能する)と還元剤との間の酸化還元反応を通じて銀を生成する。この酸化還元反応は露光でハロゲン化銀に発生した潜像の触媒作用によって促進される。露光領域中の有機銀塩の反応によって生成した銀は黒色画像を提供し、これは非露光領域と対照をなし、画像の形成がなされる。この反応過程は外部から水等の処理液を供給することなしで進行する。

【0004】ところで、製版用感光材料は硬調であることが必須であるが、硬調化剤を使用する熱現像感光材料の場合、硬調になり過ぎる為にレーザー露光走査で走査ムラが生じるという欠点を有していた。該熱現像感光材料は硬調化剤の量変化では軟調化させることが出来ず、また単なる軟調化では網点品質が劣化してしまうという事で、このようなレーザー露光走査での走査ムラの改良と網点品質の維持という相反する性能を満足することが望まれていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は網点品質を劣化させずに軟調化させて、レーザー露光走査の走査ムラを改良した、硬調化剤を使用するところの製版用熱現像感光材料を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は下記構成により達成された。

【0007】1) 支持体上に有機銀粒子、感光性ハロゲン化銀粒子、還元剤、硬調化剤及び／又は4級オニウム塩化合物を含有する熱現像感光材料において、画像の階調 $\gamma$ が6.0以上、14.0以下であることを特徴とする熱現像感光材料。

【0008】2) 支持体上に有機銀粒子、感光性ハロゲン化銀粒子、還元剤、硬調化剤及び／又は4級オニウム塩化合物を含有する熱現像感光材料において、以下の条件の少なくとも1つを満足することを特徴とする前記1)に記載の熱現像感光材料。

【0009】(1) 感光層の厚みが16 $\mu$ m以上、25 $\mu$ m以下であること

(2) 感光層中に平均粒径0.02 $\mu$ m以上、1.0 $\mu$

m以下の微粒子を $5\text{ mg/m}^2$ 以上、 $50\text{ mg/m}^2$ 以下含有すること

(3) 感度差が $0.031\text{ log E}$ 以上、 $0.151\text{ log E}$ 以下のハロゲン化銀粒子を2種以上含有し、各々の粒子が $m\text{ o }1$ 比で少なくとも $10\text{ m o }1\%$ 以上であること

(4) レドックス化合物を含有すること

(5) 支持体をはさんで感光層とは反対側の写真構成層の露光波長における吸収が $0.3$ 以上、 $0.7$ 未満であること

3) 熱現像自現機の熱現像部の前にプレヒート部を有し、該プレヒート部の温度が $80\sim120^\circ\text{C}$ であることを特徴とする前記1)又は2)の熱現像感光材料の処理方法。

【0010】4) 支持体の厚みが $110\mu\text{m}$ 以上、 $150\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする前記1)又は2)の熱現像感光材料。

【0011】5) 支持体の厚みが $110\mu\text{m}$ 以上、 $150\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする前記3)に記載の熱現像感光材料の処理方法。

【0012】以下、本発明について詳述する。

【0013】本発明の画像の階調 $\gamma$ は、特性曲線のカブリ濃度( $f\text{ o }g$ )を差し引いた濃度 $0.1$ と濃度 $1.5$ の点を結ぶ直線の傾きとした。網点品質(DQ)と走査ムラを両立させるには階調 $\gamma$ は $6.0$ 以上、 $14.0$ 以下であり、 $7.0$ 以上、 $12.0$ 以下が好ましい。階調 $\gamma$ を $6.0$ 以上、 $14.0$ 以下にするには、例えば以下の手段がある。

【0014】本発明の感光層の厚みを $16\mu\text{m}$ 以上、 $25\mu\text{m}$ 以下にすることであり、 $16\mu\text{m}$ 以上、 $20\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。 $16\mu\text{m}$ 以下では薄すぎてDQがよくなりすぎ、走査ムラが目立つ。一方、 $25\mu\text{m}$ より大きい場合は所望の現像時間中に充分現像が進まず、現像を進ませる為に温度を上げるとPET支持体の収縮が大きくなったり、カブリが高くなってしまう。厚みは断面を電子顕微鏡で撮影し、測定した。

【0015】また感光層中に平均粒径 $0.02\mu\text{m}$ 以上、 $1.0\mu\text{m}$ 以下の微粒子を $5\text{ mg/m}^2$ 以上、 $50\text{ mg/m}^2$ 以下含有させることであり、 $10\text{ mg/m}^2$ 以上、 $30\text{ mg/m}^2$ 以下がより好ましい。粒径は $0.03\mu\text{m}$ 以上、 $0.08\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。粒径が $0.02\mu\text{m}$ 未満になると感光層中に均一に分散せず、凝集してピンホールになる。 $1.0\mu\text{m}$ より大きいとこれもピンホールとなる。

【0016】本発明の微粒子とは、スイステ許第330,158号に記載のシリカ、仏国特許第1,296,995号に記載のガラス粉、英国特許第1,173,181号記載のアルカリ土類金属、亜鉛などの炭酸塩などの無機物微粒子；米国特許第2,322,037号に記載の澱粉、ベルギー特許第625,451号或いは英国特許第981,198号に記載された澱粉誘導体、特公

昭44-3643号に記載のポリビニルアルコール、スイステ許第330,158号に記載されたポリスチレン或いはポリメチルメタアクリレート、米国特許第3,079,257号に記載のポリアクリロニトリル、米国特許第3,022,169号記載のポリカーボネートのような有機物粒子をさす。

【0017】好ましい微粒子としては、不定形シリカ、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、球形シリカ、二酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、ハイドロキシアパタイト、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、硫酸ストロンチウム、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、セルロースアセテート、セルロースプロピオネート、シリコーン、テフロン等がある。また、微粒子にスベリ性を与えるためワックスやシリコーンオイルをしみこませたものや、シランカップリング剤やチタンカップリング剤等を用いて表面を修飾したものをを用いることもできる。

【0018】更に、本発明においては、感度差が $0.031\text{ log E}$ 以上、 $0.151\text{ log E}$ 以下のハロゲン化銀粒子を2種以上含有させることである。感度差は $0.031\text{ log E}$ 以上、 $0.081\text{ log E}$ 以下がより好ましい。 $0.031\text{ log E}$ 以下の感度差では、走査ムラ改良の効果があまりみられず、 $0.151\text{ log E}$ より大きい場合は特性曲線がいわゆる2段カーブとなりDQの劣化が大きくなってしまう。粒子に感度差をもたせるには粒径変化、Rh等のドーピング等如何様な手段でも構わない。

【0019】バックキ層の露光波長における吸収を $0.3$ 以上、 $0.7$ 未満とすることも、階調 $\gamma$ を $6.0$ 以上、 $14.0$ 以下とするための手段である。吸収は $0.5$ 以上、 $0.7$ 未満がより好ましい。バックキ層の吸収極大を $0.7$ 未満にすることによりハレーションを大きくし、軟調化させる。吸収極大が $0.7$ 以上ではハレーションが充分ではなく、 $0.3$ 未満になるとドラム等の背面の模様や汚れの濃淡が $90\%$ 以上の平網出力で感光材料にうつりこむのが目立ってくる。

【0020】本発明においては、熱現像部の前にプレヒート部を有しており、プレヒートの温度は $80\sim120^\circ\text{C}$ である。プレヒートにより現像が進み、濃度ムラが少なくなるので走査ムラにも効果的である。

【0021】また、本発明の支持体は厚みが $110\mu\text{m}$ 以上、 $150\mu\text{m}$ 以下であり、 $110\mu\text{m}$ 以上、 $130\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。 $150\mu\text{m}$ より大きくなると干渉縞が劣化する。 $110\mu\text{m}$ 以上、 $150\mu\text{m}$ 以下の範囲ではよりDQの劣化が少なく、走査ムラが良い。支持体としてはPETが好ましい。

【0022】本発明においてはレドックス化合物を含有している。本発明に係る酸化されることにより現像抑制剤を放出しうるレドックス化合物について説明する。

【0023】レドックス化合物は、レドックス基としてハイドロキノン類、カテコール類、ナフトハイドロキノン類、アミノフェノール類、ピラゾリドン類、ヒドラジン類、レダクトン類などである。好ましいレドックス化合物は、レドックス基として-NHNNH-基を有する化合物及び下記一般式〔3〕、〔4〕、〔5〕、〔6〕、〔7〕または〔8〕で表される化合物である。

【0024】レドックス基として-NHNNH-基を有する化合物としては次の一般式〔RE-a〕または〔RE-b〕である。

【0025】一般式〔RE-a〕

T-NHNNHCO-(Time)-PUG

一般式〔RE-b〕

T-NHNNHCOCO-(Time)-PUG

式中、Tは置換されてもよいアリール基または置換されてもよいアルキル基を表す。Tで表されるアリール基としてベンゼン環やナフタレン環を含むもので、この環は種々の置換基で置換されてもよく、好ましい置換基として直鎖、分岐のアルキル基（好ましくは炭素数2～20、例えばメチル基、エチル基、イソプロピル基、ドデシル基等）、アルコキシ基（好ましくは炭素数2～21、例えばメトキシ基、エトキシ基等）、脂肪族アシルアミノ基（好ましくは炭素数2～21のアルキル基をもつもの、例えばアセチルアミノ基、ヘプチルアミノ基等）、芳香族アシルアミノ基等が挙げられ、これらの他に、例えば上記のような置換または未置換の芳香族環が-CONH-、-O-、-SO<sub>2</sub>NH-、-NHCONH-、-CH<sub>2</sub>CH=N-のような連結基で結合しているものも含む。

【0026】PUGとして表される写真有用性基としては、5-ニトロインダゾール、4-ニトロインダゾール、1-フェニルテトラゾール、1-(3-スルホフェニル)テトラゾール、5-ニトロベンズトリアゾール、4-ニトロベンズトリアゾール、5-ニトロイミダゾール、4-ニトロイミダゾール等が挙げられる。これらの現像抑制化合物は、T-NHNNH-基が結合する-CO-又は-COCO-部位にNやSなどのヘテロ原子を介して直接、またはTime（タイミング基）を介して、NやSのヘテロ原子に接続することができる。その他に、バラスト基がついたハイドロキノン化合物にトリアゾール、インダゾール、イミダゾール、チアゾール、チアジアゾールなどの現像抑制基を導入したものも使用で

きる。例えば、2-(ドデシルエチレンオキサイドチオプロピオン酸アミド)-5-(5-ニトロインダゾール-2-イル)ハイドロキノン、2-(ステアリルアミド)-5-(1-フェニルテトラゾール-5-チオ)ハイドロキノン、2-(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシプロピオン酸アミド)-5-(5-ニトロトリアゾール-2-イル)ハイドロキノン、2-ドデシルチオ-5-(2-メルカプトチオチアジアゾール-5-チオ)ハイドロキノン等が挙げられる。

10 【0027】式中、Timeはタイミング基を表し、好ましくは-OCH<sub>2</sub>-またはその他の2価のタイミング基、例えば、米国特許第4,248,962号、同4,409,323号または同3,674,478号、リサーチ・ディスクロージャー21228(1981年12月)、または特開昭57-56837号、特開平4-438号等に記載のものが挙げられる。なお、Time基はなくてもよい。

【0028】レドックス化合物は、米国特許第4,269,929号の記載を参考にして合成することができる。レドックス化合物は乳剤層中、または乳剤層に隣接する親水性コロイド層中、更には中間層を介して親水性コロイド層中に含有せしめることができる。

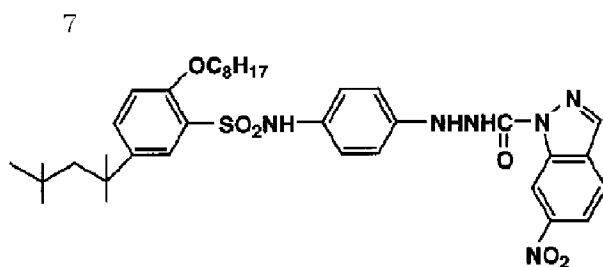
【0029】レドックス化合物の添加は、メタノールやエタノール等のアルコール類、エチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコールなどのグリコール類、エーテル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキサイド、テトラヒドロフラン、酢酸エチルなどのエステル類、アセトンやメチルエチルケトンなどのケトン類に溶解してから添加することができる。また水や有機溶媒に溶けにくいものは、高速インペラー分散、サンドミル分散、超音波分散、ボールミル分散などにより平均粒子径が0.01から6μmまで任意に分散することができる。分散には、アニオンやノニオンなどの表面活性剤、増粘剤、ラテックスなどを添加して分散することができる。その添加量はハロゲン化銀1モルあたり10<sup>-6</sup>から10<sup>-1</sup>モルまで、好ましくは10<sup>-4</sup>から10<sup>-2</sup>モルの範囲である。

【0030】一般式〔RE-a〕または〔RE-b〕で表される化合物のうち、特に好ましい化合物を下記に挙げる。

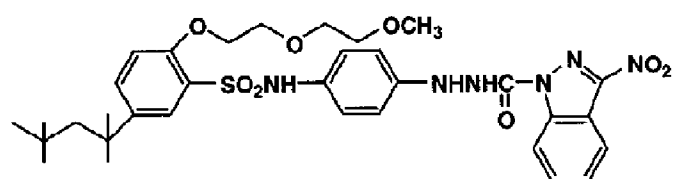
【0031】

【化1】

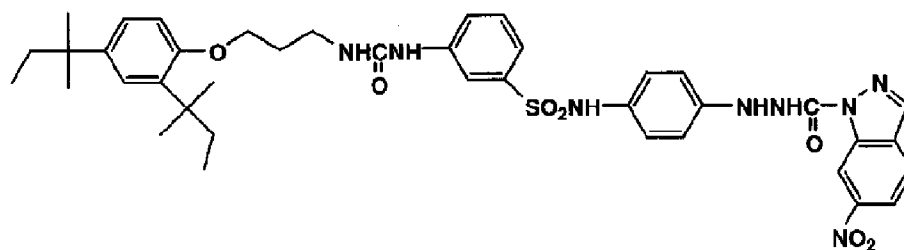
RE-1



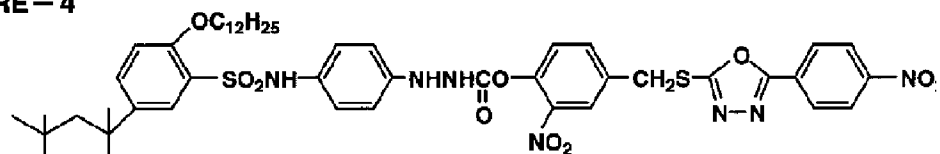
RE-2



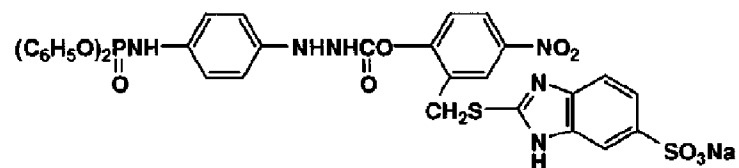
RE-3



RE-4



RE-5



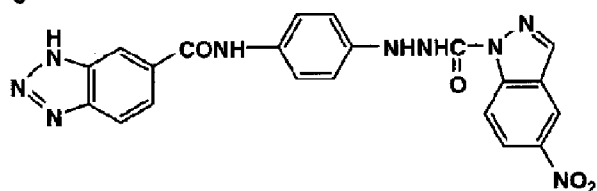
【0032】

\* 40 \* 【化2】

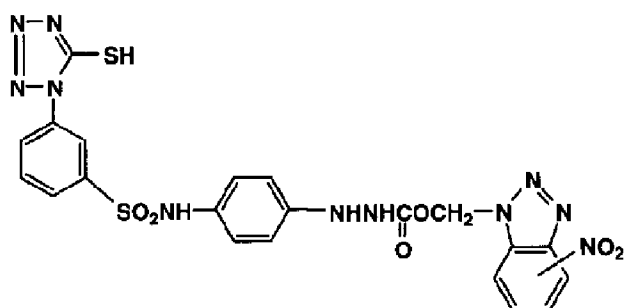


9

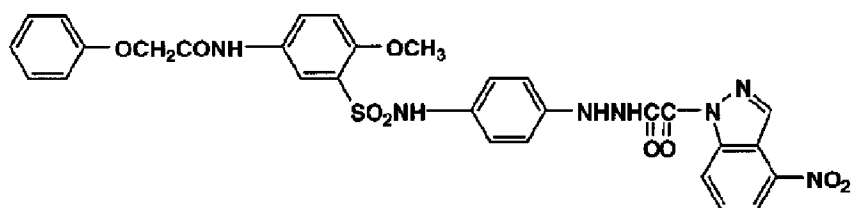
RE-6



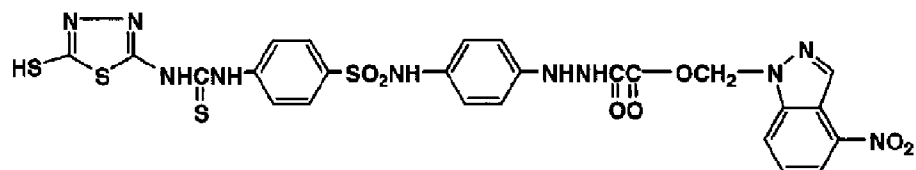
RE-7



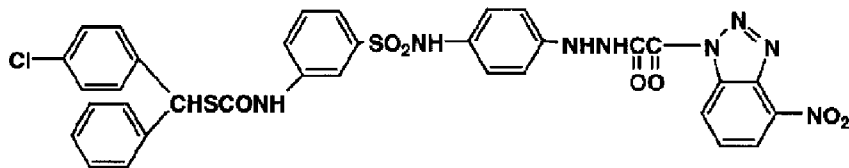
RE-8



RE-9



RE-10



【0033】その他の好ましいレドックス化合物の具体例としては、特開平4-245243号236(8)頁40「0053」～250(22)頁「0068」に記載されているR-1～R-50である。

【0034】また下記一般式〔3〕、〔4〕、〔5〕、〔6〕、〔7〕または〔8〕で表されるレドックス化合物について説明する。

【0035】

【化3】

(7)

特開2000-338624

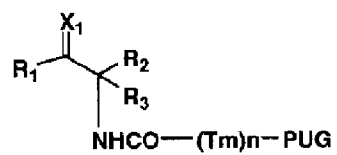
12

一般式〔3〕

11

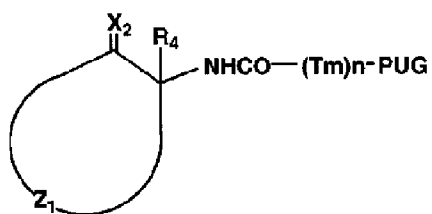
【0036】

【化4】



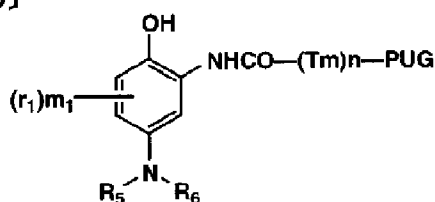
10

一般式〔4〕

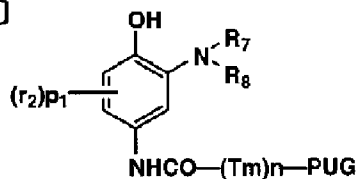


20

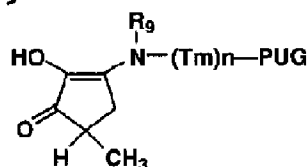
## 一般式〔5〕



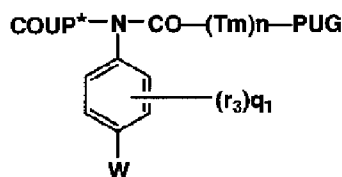
## 一般式〔6〕



## 一般式〔7〕



## 一般式〔8〕



【0037】式中、 $R_1$ はアルキル基、アリール基または複素環基を表す。 $R_2$ および $R_3$ は水素原子、アシル基、カルバモイル基、シアノ基、ニトロ基、スルホニル基、アリール基、オキサリル基、複素環基、アルコキシカルボニル基またはアリールオキシカルボニル基を表す。 $R_4$ は水素原子を表す。 $R_5 \sim R_9$ は水素原子、アルキル基、アリール基または複素環基を表す。 $r_1$ 、 $r_2$ 及び $r_3$ はベンゼン環に置換可能な置換基を表す。 $X_1$ 、 $X_2$ はO又はNHを表す。 $Z_1$ は5～6員の複素環を構成するのに必要な原子群を表す。 $Z_1$ で表される5～6員の複素環としては、単環でも縮合環でもよく、O、S及びN原子の少なくとも1種を環内に有する5～6員の複素環が挙げられる。これらの環上には置換基を有してもよい。

【0038】WはN( $R_{10}$ ) $R_{11}$ 、またはOHを表し、 $R_{10}$ 及び $R_{11}$ は水素原子、アルキル基、アリール基また\*

\*は複素環基を表す。

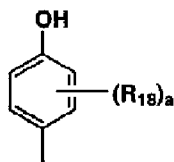
【0039】COUPは芳香族第1級アミン現像主薬の酸化体とカップリング反応を起こし得るカブラー残基を表し、★はカブラーのカップリング部位を表す。 $T_m$ はタイミング基を表す。 $m_1$ 及び $p_1$ は0から3の整数を表す。 $q_1$ は0から4の整数を表す。 $n$ は0または1を表す。PUGは現像抑制剤を表す。 $T_m$ で表されるタイミング基として、好ましくは $-OCH_2-$ 又はその他の2価のタイミング基、例えば米国特許第4,248,962号、同4,409,323号又は同3,674,478号、Research Disclosure 21228(1981年12月)、又は特開昭57-56837号、特開平4-438号等に記載のものが挙げられる。

【0040】PUGとして好ましい現像抑制剤は、例えば米国特許第4,477,563号、特開昭60-21

8644号、同60-221750号、同60-233650号又は同61-11743号に記載のある現像抑制剤が挙げられる。

【0041】R<sub>1</sub>およびR<sub>5</sub>～R<sub>11</sub>で表されるアルキル基、アリール基、複素環基として好ましくは、メチル基、p-メトキシフェニル基、ピリジル基等が挙げられる。R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>で表わされるアシル基、カルバモイル基、シアノ基、ニトロ基、スルホニル基、アリール基、オキサリル基、複素環基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基のなかで好ましくはアシル基、カルバモイル基、シアノ基である。これらの基の炭素数の合計は1～20であることが好ましい。R<sub>1</sub>～R<sub>11</sub>はさらに置換基を有していてもよく、該置換基として、例えばハロゲン原子（塩素原子、臭素原子等）、アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、ヒドロキシエチル基、メトキシメチル基、トリフルオロメチル基、トリーブチル基等）、シクロアルキル基（例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等）、アラキル基（例えば、ベンジル基、2-フェネチル基等）、アリール基（例えば、フェニル基、ナフチル基、p-トリル基、p-クロロフェニル基等）、アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基等）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ基等）、シアノ基、アシルアミノ基（例えば、アセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基等）、アルキルチオ基（例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、ブチルチオ基等）、アリールチオ基（例えば、フェニルチオ基等）、スルホニルアミノ基（例えば、メタンスルホニルアミノ基、ベンゼンスルホニルアミノ基等）、ウレイド基（例えば、3-メチルウレイド基、3,3-ジメチルウレイド基、1,3-ジメチルウレイド基等）、スルファモイルアミノ基（例えば、ジメチルスルファモイルアミノ基等）、カルバモイル基（例えば、メチルカルバモイル基、エチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基等）、スルファモイル基（例えば、エチルスルファモイル基、ジメチルスルファモイル基等）、アルコキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等）、アリールオキシカルボニル基（例えば、フェノキシカルボニル基等）、スルホニル基（例え\*

#### 一般式(Coup-2)



【0046】式中、R<sub>18</sub>、R<sub>19</sub>はハロゲン原子、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミド基、スルホウレイド基、アルコキシ基、アルキルチオ基、ヒドロキシ基または脂肪族基を表し、R<sub>20</sub>およびR<sub>21</sub>はおおの脂肪族基、芳香族基または複素環基を表す。またR<sub>20</sub>および\*

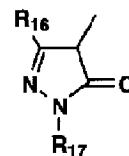
\*ば、メタンスルホニル基、ブタンスルホニル基、フェニルスルホニル基等）、アシル基（例えば、アセチル基、プロパノイル基、ブチロイル基等）、アミノ基（例えば、メチルアミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基等）、ヒドロキシル基、ニトロ基、イミド基（例えば、フタルイミド基等）、複素環基（例えば、ピリジル基、ベンズイミダゾリル基、ベンズチアゾリル基、ベンズオキサゾリル基等）が挙げられる。

【0042】Coupで表されるカプラー残基としては以下のものを挙げるができる。シアンカプラー残基としてはフェノールカプラー、ナフトールカプラー等がある。マゼンタカプラーとしてはピラゾロンカプラー、ピラゾロトリアゾールカプラー、シアノアセチルクマロンカプラー、開鎖アシルアセトニトリルカプラー、インダゾロンカプラー等がある。イエローカプラー残基としてはベンズイルアセトアニリドカプラー、ビバロイルアセトアニリドカプラー、マロンジアニリドカプラー等がある。無呈色カプラー残基としては開鎖または環状活性メチレン化合物（例えば、インダノン、シクロペンタノン、マロン酸ジエステル、イミダゾリノン、オキサゾリノン、チアゾリノン等）がある。さらにCoupで表されるカプラー残基のうち本発明において好ましく用いられるものは、一般式(Coup-1)～一般式(Coup-8)で表すことができる。

#### 【0043】

#### 【化5】

#### 一般式(Coup-1)

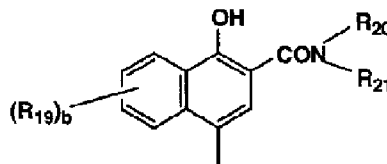


【0044】式中R<sub>16</sub>はアシルアミノ基、アニリノ基またはウレイド基を表し、R<sub>17</sub>は1個またはそれ以上のハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基またはシアノ基で置換されてもよいフェニル基を表す。

#### 【0045】

#### 【化6】

#### 一般式(Coup-3)

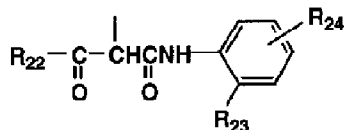


※R<sub>21</sub>の一方が水素原子であってもよい。aは1～4の整数、bは0～5の整数を表す。a、bが複数の場合、R<sub>18</sub>は同一でも異なってもよく、またR<sub>19</sub>は同一でも異なってもよい。

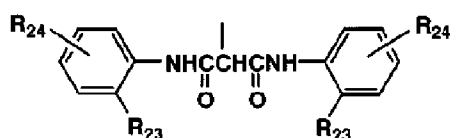
#### 【0047】

【化7】

一般式(Coup-4)



一般式(Coup-5)

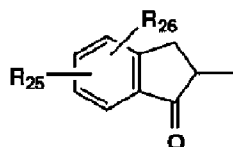


【0048】式中、R<sub>22</sub>は3級アルキル基または芳香族基を表し、R<sub>23</sub>は水素原子、ハロゲン原子またはアルコキシ基を表す。R<sub>24</sub>はアシルアミノ基、脂肪族基、アルコシカルボニル基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルコキシ基、ハロゲン原子またはスルホンアミド基を表す。

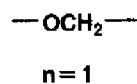
【0049】

【化8】

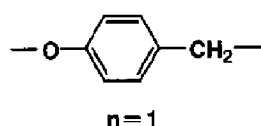
一般式(Coup-6)



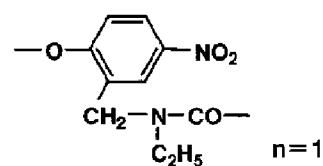
Tm-1



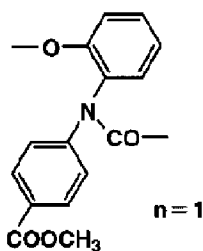
Tm-2



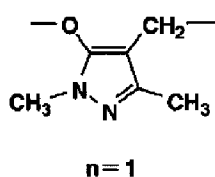
Tm-3



Tm-4



Tm-5



Tm-6

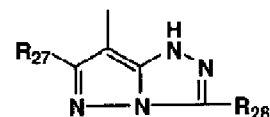
n=0

\*【0050】式中、R<sub>25</sub>は脂肪族基、アルコキシ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、スルファモイル基、ジアシルアミノ基、R<sub>26</sub>は水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基を表す。

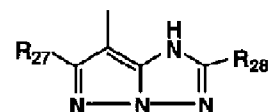
【0051】

【化9】

一般式(Coup-7)



一般式(Coup-8)



【0052】R<sub>27</sub>、R<sub>28</sub>は水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基を表す。

【0053】以下に本発明で用いられる一般式〔3〕～一般式〔8〕で表される化合物の具体例を列挙するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

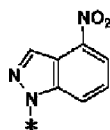
【0054】

【化10】

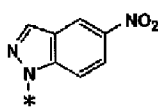
【0055】

\* \* 【化11】

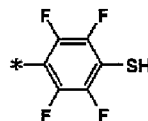
PUG1



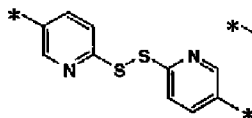
PUG2



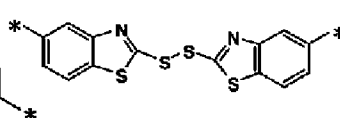
PUG3



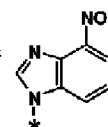
PUG4



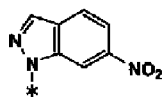
PUG5



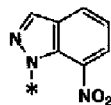
PUG6



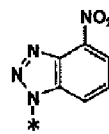
PUG7



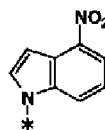
PUG8



PUG9



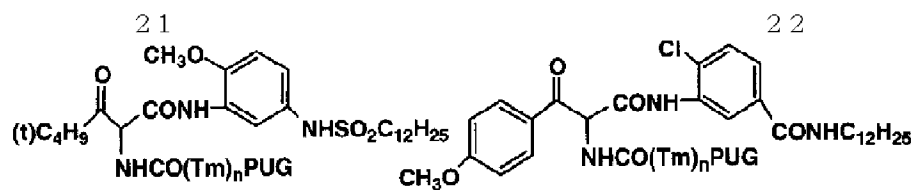
PUG10



\* 結合部位

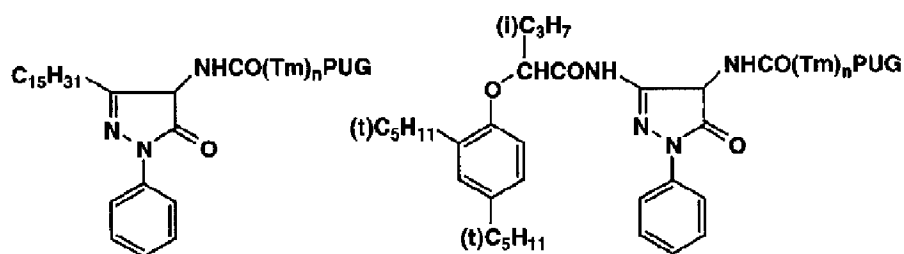
【0056】

\* \* 【化12】



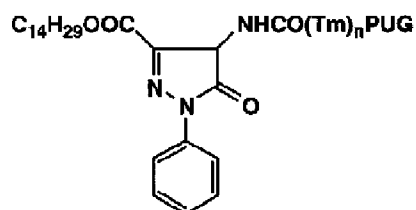
化合物No.	PUG	Tm
1	1	6
2	3	6
3	4	2
4	6	2
5	7	3

化合物No.	PUG	Tm
6	1	6
7	2	6
8	3	1
9	5	1
10	8	2

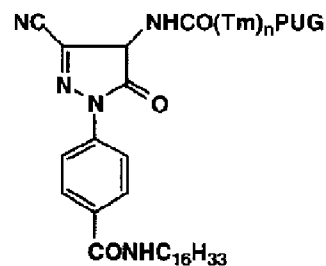


化合物No.	PUG	Tm
11	1	6
12	3	6
13	4	1
14	7	2
15	10	4

化合物No.	PUG	Tm
16	1	6
17	3	6
18	4	1
19	8	2
20	9	5



化合物No.	PUG	Tm
21	1	6
22	3	1
23	4	2
24	7	4
25	9	5



化合物No.	PUG	Tm
26	1	6
27	4	6
28	5	2
29	6	4
30	8	5

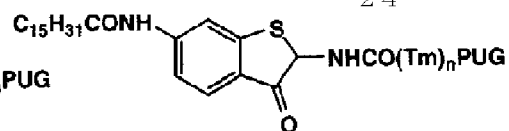
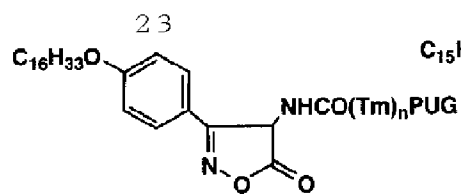
【0057】

\*40\*【化13】

(13)

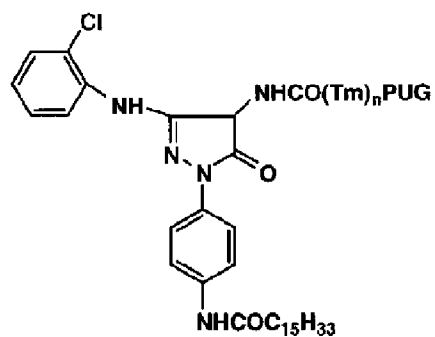
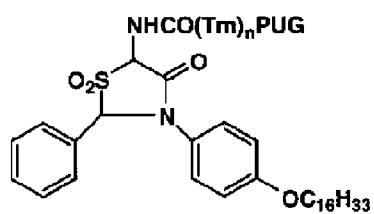
特開2000-338624

24



化合物No.	PUG	Tm
31	2	6
32	4	6
33	8	1
34	9	2
35	10	5

化合物No.	PUG	Tm
36	2	6
37	3	6
38	6	4
39	8	5
40	10	1



化合物No.	PUG	Tm
41	1	6
42	3	6
43	4	3
44	7	4
45	8	2

化合物No.	PUG	Tm
46	1	6
47	2	1
48	4	2
49	6	4
50	9	5

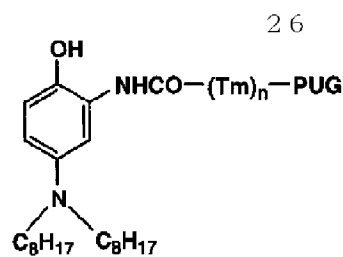
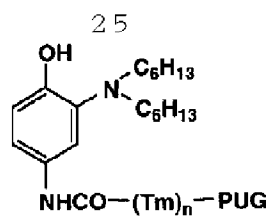
【0058】

\* \* 【化14】



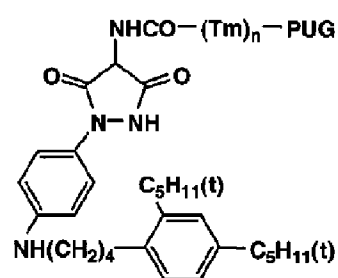
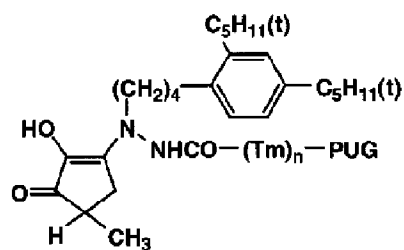
(14)

特開2000-338624



化合物No.	PUG	Tm
51	1	6
52	3	6
53	4	2
54	6	2
55	7	3

化合物No.	PUG	Tm
56	1	6
57	2	6
58	3	1
59	5	1
60	8	2

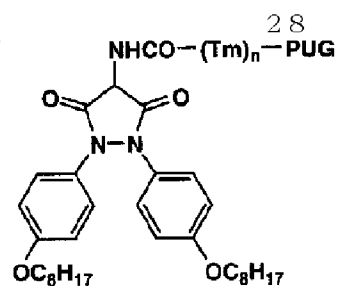


化合物No.	PUG	Tm
61	1	6
62	3	6
63	4	1
64	7	2
65	10	4

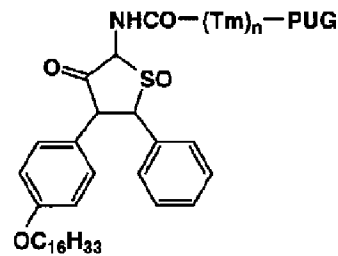
化合物No.	PUG	Tm
66	1	6
67	3	6
68	4	1
69	8	2
70	9	5

【0059】

\* \* 【化15】



化合物No.	PUG	Tm
76	1	6
77	4	6
78	5	6
79	6	4
80	8	5

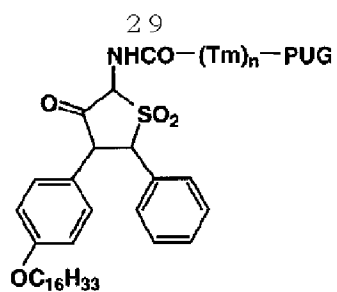


化合物No.	PUG	Tm
86	2	6
87	3	6
88	6	4
89	8	5
90	10	1

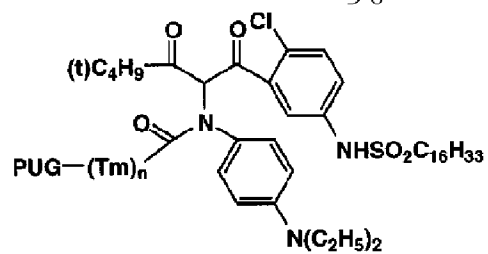
\* \* 【化16】

(16)

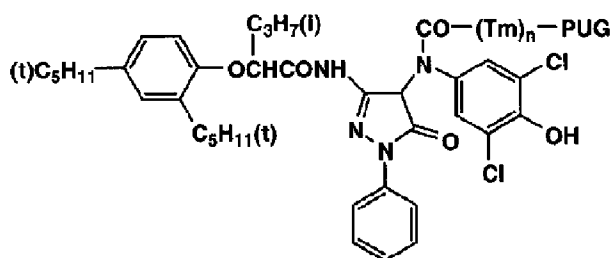
特開2000-338624



化合物No.	PUG	Tm
91	1	6
92	3	6
93	4	3
94	7	4
95	8	2



化合物No.	PUG	Tm
96	1	6
97	2	1
98	4	2
99	6	4
100	9	5



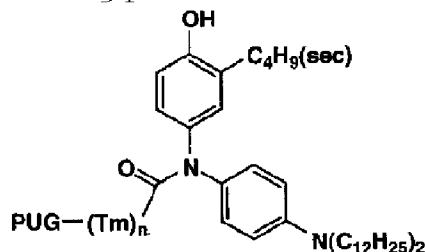
化合物No.	PUG	Tm
101	2	6
102	3	6
103	4	3
104	5	4
105	9	5

【0061】

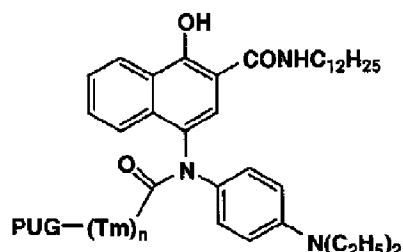
\* \* 【化17】

31

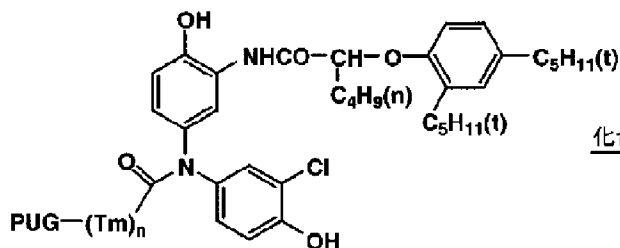
32



化合物No.	PUG	Tm
106	3	6
107	6	6
108	5	3
109	8	4
110	10	2



化合物No.	PUG	Tm
111	1	6
112	3	6
113	4	1
114	8	1
115	10	3



化合物No.	PUG	Tm
116	1	6
117	3	6
118	4	1
119	5	2
120	6	3

【0062】本発明の一般式〔3〕～一般式〔8〕で表される化合物は、ハロゲン化銀1モル当たり $1 \times 10^{-6}$ モルから $5 \times 10^{-2}$ モル含有するのが好ましく、特に $1 \times 10^{-4}$ モルから $2 \times 10^{-2}$ モルが好ましい。

【0063】本発明のレドックス化合物は適当な水混和性有機溶媒、例えばアルコール類、ケトン類、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、メチルセロソルブなどに溶解して用いることができる。また、既に公知のオイルを用いた乳化分散物として添加することもできる。さらに、固体分散法として知られる方法によって、化合物の粉末を水のなかにボールミル、コロイドミル、インペラー分散機、あるいは超音波によって分散して用いることもできる。

【0064】本発明のレドックス化合物は、ハロゲン化銀乳剤層中、乳剤層の隣接層、隣接層を介した他の層などに存在させることができる。レドックス化合物から放出される現像抑制剤の効果を高めるためには、レドックス化合物が存在する層を中間層を介して乳剤層に隣接させるのが好ましい。具体的層構成は支持体から／接着層／横断光遮断層またはハレーション防止層／乳剤層／中間層／レドックス含有層／保護層の順である。また、支\*50

30\* 持体から／接着層／横断光遮断層またはハレーション防止層／レドックス含有層／中間層／乳剤層／保護層の順にでも使用できる。これらの層に使用するゼラチンは、公知の架橋剤で膨潤させることができるが層別に架橋させるには、分子量を調節したり架橋促進剤を使用するのがよい。通常使用される各層のゼラチン量は0.1～2.0 g/m<sup>2</sup>である。架橋剤はグラムゼラチン当たり0.01ミリモルから1ミリモル使用するのが好ましい。

【0065】本発明の熱現像感光材料は硬調化剤を含有し、硬調化剤としては下記一般式〔G〕で示される化合物及びヒドラジン誘導体が好ましい。

【0066】

【化18】

一般式(G)



【0067】一般式〔G〕において、XとRはシスの形で表示してあるが、XとRがトランスの形も一般式

〔G〕に含まれる。この事は具体的化合物の構造表示においても同様である。

【0068】式中、Xはシアノ基を除く電子吸引性基を表し、Wは水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、ハロゲン原子、アシル基、チオアシル基、オキサリル基、オキシオキサリル基、チオオキサリル基、オキサモイル基、オキシカルボニル基、チオカルボニル基、カルバモイル基、チオカルバモイル基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシスルフィニル基、チオスルフィニル基、スルファモイル基、オキシスルフィニル基、チオスルフィニル基、スルフィナモイル基、ホスホリル基、ニトロ基、イミノ基、N-カルボニルイミノ基、N-スルホニルイミノ基、ジシアノエチレン基、アンモニウム基、スルホニウム基、ホスホニウム基、ビリリウム基、インモニウム基を表す。

【0069】Rはハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルケニルオキシ基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アミノカルボニルオキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アルケニルチオ基、アシルチオ基、アルコキシカルボニルチオ基、アミノカルボニルチオ基、ヒドロキシ基又はメルカプト基の有機又は無機の塩（例えば、ナトリウム塩、カリウム塩、銀塩等）、アミノ基、アルキルアミノ基、環状アミノ基（例えば、ピロリジノ基）、アシルアミノ基、オキシカルボニルアミノ基、ヘテロ環基（5～6員の含窒素ヘテロ環、例えばベンツトリアゾリル基、イミダゾリル基、トリアゾリル基、テトラゾリル基等）、ウレイド基、スルホンアミド基を表す。XとW、XとRは、それぞれ互いに結合して環状構造を形成してもよい。XとWが形成する環としては、例えばピラゾロン、ピラゾリジノン、シクロペンタンジオン、 $\beta$ -ケトラクトン、 $\beta$ -ケトラクタム等が挙げられる。

【0070】一般式〔G〕について更に説明すると、Xの表す電子吸引性基とは、シアノ基を除くハメットの置換基定数 $\sigma_p$ が正の値をとりうる置換基のことである。具体的には、置換アルキル基（ハロゲン置換アルキル等）、置換アルケニル基（シアノビニル等）、置換・未置換のアルキニル基（トリフルオロメチルアセチレニル、シアノアセチレニル等）、置換アリール基（シアノフェニル等）、置換・未置換のヘテロ環基（ビリジル、トリアジニル、ベンゾオキサゾリル等）、ハロゲン原子、アシル基（アセチル、トリフルオロアセチル、ホルミル等）、チオアセチル基（チオアセチル、チオホルミ

ル等）、オキサリル基（メチルオキサリル等）、オキシオキサリル基（エトキサリル等）、チオオキサリル基（エチルチオオキサリル等）、オキサモイル基（メチルオキサモイル等）、オキシカルボニル基（エトキシカルボニル等）、カルボキシル基、チオカルボニル基（エチルチオカルボニル等）、カルバモイル基、チオカルバモイル基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシスルホニル基（エトキシスルホニル等）、チオスルホニル基（エチルチオスルホニル等）、スルファモイル基、オキシスルフィニル基（メトキシスルフィニル等）、チオスルフィニル基（メチルチオスルフィニル等）、スルフィナモイル基、スフィナモイル基、ホスホリル基、ニトロ基、イミノ基、N-カルボニルイミノ基（N-アセチルイミノ等）、N-スルホニルイミノ基（N-メタンスルホニルイミノ等）、ジシアノエチレン基、アンモニウム基、スルホニウム基、ホスホニウム基、ビリリウム基、インモニウム基が挙げられるが、アンモニウム基、スルホニウム基、ホスホニウム基、インモニウム基等が環を形成したヘテロ環状のものも含まれる。 $\sigma_p$ 値として0.30以上の置換基が特に好ましい。

【0071】Wとして表されるアルキル基としてはメチル、エチル、トリフルオロメチル等が、アルケニル基としてはビニル、ハロゲン置換ビニル、シアノビニル等が、アルキニル基としてはアセチレニル、シアノアセチレニル等が、アリール基としてはニトロフェニル、シアノフェニル、ペンタフルオロフェニル等が、ヘテロ環基としてはビリジル、ビリミジル、トリアジニル、スクシンイミド、テトラゾリル、トリアゾリル、イミダゾリル、ベンゾオキサゾリル等が挙げられる。Wとしては $\sigma_p$ 値が正の電子吸引性基が好ましく、更にはその値が0.30以上のものが好ましい。

【0072】上記Rの置換基の内、好ましくはヒドロキシ基、メルカプト基、アルコキシ基、アルキルチオ基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基又はメルカプト基の有機又は無機の塩、ヘテロ環基が挙げられ、更に好ましくはヒドロキシ基、アルコキシ基、ヒドロキシ基又はメルカプト基の有機又は無機の塩、ヘテロ環基が挙げられ、特に好ましくはヒドロキシ基、ヒドロキシ基又はメルカプト基の有機又は無機の塩が挙げられる。

【0073】また上記X及びWの置換基の内、置換基中にチオエーテル結合を有するものが好ましい。

【0074】次に一般式〔G〕で表される化合物の具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

【0075】

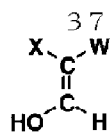
【化19】

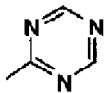
35

X \ W	-COCH <sub>3</sub>	-COCF <sub>3</sub>		-CHO	-COCH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>
-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1-1	2-1	3-1	4-1	5-1
-COCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1-2	2-2	3-2	4-2	5-2
-COCF <sub>3</sub>	1-3	2-3	3-3	4-3	5-3
-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	1-4	2-4	3-4	4-4	5-4
-CHO	1-5	-	3-5	4-5	5-5
-COCH <sub>3</sub>	1-6	-	3-6	-	5-6
-COCH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	-	-	3-7	-	5-7
-SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	1-7	2-5	3-8	4-6	5-8
	1-8	2-6	3-9	4-7	5-9
-COOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SCH <sub>3</sub>	1-9	2-7	3-10	4-8	5-10
-COCOOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SCH <sub>3</sub>	1-10	2-8	3-11	4-9	5-11
-COCONHC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SCH <sub>3</sub>	1-11	2-9	3-12	4-10	5-12

【0076】

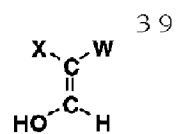
\* \* 【化20】




$\begin{array}{c} \text{W} \\ \diagdown \\ \text{X} \end{array}$	-COCOCH <sub>3</sub>	-COCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-COCOSC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	6-1	7-1	8-1
-COCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	6-2	7-2	8-2
-COCH <sub>3</sub>	6-3	-	8-3
-COCF <sub>3</sub>	6-4	-	8-4
-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	6-5	7-3	8-5
-SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	6-6	7-4	8-6
-CHO	6-7	-	8-7
-COCH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	6-8	-	8-8
	6-9	7-5	8-9
-COOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SCH <sub>3</sub>	6-10	7-6	8-10
-COCOOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SCH <sub>3</sub>	6-11	7-7	8-11
-COCONHC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SCH <sub>3</sub>	6-12	7-8	8-12

【0077】

\* \* 【化21】



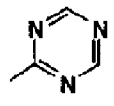


$\begin{array}{c} \text{W} \\ \diagdown \\ \text{X} \end{array}$	$-\text{COCONHC}_2\text{H}_4\text{SCH}_3$	$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	$-\text{COOC}_2\text{H}_5$	$-\text{COSC}_2\text{H}_5$
$-\text{COOC}_2\text{H}_5$	9-1	10-1	11-1	12-1
$-\text{COCOOC}_2\text{H}_5$	9-2	10-2	—	12-2
$-\text{COCH}_3$	—	10-3	—	12-3
$-\text{COCF}_3$	—	10-4	—	12-4
$-\text{SO}_2\text{CH}_3$	9-3	10-5	11-2	12-5
$-\text{SO}_2\text{CF}_3$	9-4	10-6	11-3	12-6
$-\text{CHO}$	—	10-7	—	12-7
$-\text{COCH}_2\text{SCH}_3$	—	10-8	—	12-8
	9-5	10-9	11-4	12-9
$-\text{COOC}_2\text{H}_4\text{SCH}_3$	9-6	10-10	11-5	12-10
$-\text{COCOOC}_2\text{H}_4\text{SCH}_3$	9-7	10-11	11-6	12-11
$-\text{COCONHC}_2\text{H}_4\text{SCH}_3$	9-8	10-12	—	12-12

【0078】

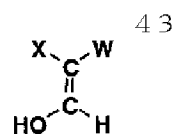
\* \* 【化22】

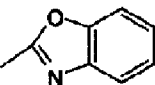


$  \begin{array}{c}  \text{X} \quad \text{W} \\  \text{C} \\  \text{HO} \quad \text{H}  \end{array}  $		$-\text{CONH}-$ 	$-\text{CSNH}-$ 	$-\text{SO}_2\text{CH}_3$
X	W			
$-\text{COOC}_2\text{H}_5$		13-1	14-1	15-1
$-\text{COCOOC}_2\text{H}_5$		13-2	14-2	15-2
$-\text{COCH}_3$		13-3	14-3	—
$-\text{COCF}_3$		13-4	14-4	—
$-\text{SO}_2\text{CH}_3$		13-5	14-5	15-3
$-\text{SO}_2\text{CF}_3$		13-6	14-6	15-4
$-\text{CHO}$		13-7	14-7	—
$-\text{COCH}_2\text{SCH}_3$		13-8	14-8	—
		13-9	14-9	15-5
$-\text{COOC}_2\text{H}_4\text{SCH}_3$		13-10	14-10	15-6
$-\text{COCOOC}_2\text{H}_4\text{SCH}_3$		13-11	14-11	15-7
$-\text{COCONHC}_2\text{H}_4\text{SCH}_3$		13-12	14-12	15-8

【0079】

\* \* 【化23】

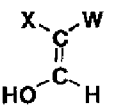


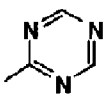
<div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="margin-right: 10px;">X \ W</div> <div style="text-align: center;">W</div> </div>	-SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	-SOCH <sub>3</sub>	-SO <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-SO <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	-SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>
-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-	17-1	18-1	19-1	20-1
-COCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-	17-2	18-2	19-2	20-2
-COCH <sub>3</sub>	-	17-3	18-3	19-3	20-3
-COCF <sub>3</sub>	-	17-4	18-4	19-4	20-4
-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-	17-5	18-5	19-5	20-5
-SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	-	17-6	18-6	19-6	20-6
-CHO	-	17-7	18-7	19-7	20-7
-COCH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	-	17-8	18-8	19-8	20-8
	16-1	17-9	18-9	19-9	20-9
-COOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SCH <sub>3</sub>	-	17-10	18-10	19-10	20-10
-COCOOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SCH <sub>3</sub>	-	17-11	18-11	19-11	20-11
-COCONHC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SCH <sub>3</sub>	16-2	17-12	18-12	19-12	20-12

【0080】

\*30\*【化24】

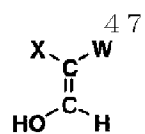
45





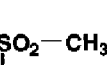



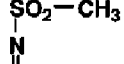


X \ W	$\text{O}=\text{S}-\text{O}-\text{CH}_3$	$\text{O}=\text{S}-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{O}=\text{S}-\text{NHCH}_3$	$\text{O}=\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	$-\text{NO}_2$
$-\text{COOC}_2\text{F}_4\text{H}$	21-1	22-1	23-1	24-1	25-1
$-\text{COCOOCH}_2\text{C}_2\text{F}_4\text{H}$	21-2	22-2	23-2	24-2	25-2
$-\text{COCH}_3$	21-3	22-3	23-3	24-3	25-3
$-\text{COCF}_3$	21-4	22-4	23-4	24-4	25-4
$-\text{SO}_2\text{CH}_3$	21-5	22-5	23-5	24-5	25-5
$-\text{SO}_2\text{CF}_3$	21-6	22-6	23-6	24-6	25-6
$-\text{CHO}$	21-7	22-7	23-7	24-7	25-7
$-\text{COCH}_2\text{SCH}_3$	21-8	22-8	23-8	24-8	25-8
	21-9	22-9	23-9	24-9	25-9
$-\text{COOC}_2\text{H}_4\text{SCH}_3$	21-10	22-10	23-10	24-10	25-10
$-\text{COCOOCC}_2\text{H}_4\text{SCH}_3$	21-11	22-11	23-11	24-11	25-11
$-\text{COCONHC}_2\text{H}_4\text{SCH}_3$	21-12	22-12	23-12	24-12	25-12

【0081】

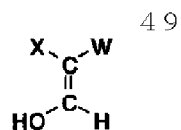
\*30\*【化25】



X \ W					
	$-\text{C}-\text{CH}_3$	$-\text{C}-\text{CH}_3$	$-\text{C}-\text{H}$	$-\text{C}-\text{CF}_3$	$-\text{C}-\text{CH}_3$
$-\text{COOC}_2\text{H}_5$	26-1	27-1	28-1	29-1	30-1
$-\text{COCOOC}_2\text{H}_5$	26-2	27-2	28-2	29-2	30-2
$-\text{COCH}_3$	26-3	27-3	28-3	29-3	30-3
$-\text{COCF}_3$	26-4	27-4	28-4	29-4	30-4
$-\text{SO}_2\text{CH}_3$	26-5	27-5	28-5	29-5	30-5
$-\text{SO}_2\text{CF}_3$	26-6	27-6	28-6	29-6	30-6
$-\text{CHO}$	26-7	27-7	28-7	29-7	30-7
	26-8	27-8	28-8	29-8	30-8
	—	27-9	28-9	29-9	30-9
	—	—	28-10	29-10	30-10
	—	—	—	29-11	30-11

【0082】

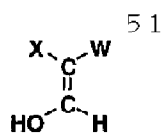
\*40\*【化26】

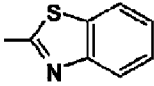


X \ W		$\text{SO}_2\text{-CF}_3$	$\text{NC}-\text{C}(\text{CN})=\text{C}-\text{H}$	$\text{NC}-\text{C}(\text{CN})=\text{C}-\text{CH}_3$	$\text{NC}-\text{C}(\text{CN})=\text{C}-\text{CF}_3$	$\text{NC}-\text{C}(\text{CN})=\text{C}-\text{CN}$
		$\text{N}=\text{C}-\text{H}$				
$-\text{COOC}_2\text{H}_5$		31-1	32-1	33-1	34-1	35-1
$-\text{COCOC}_2\text{H}_5$		31-2	32-2	33-2	34-2	35-2
$-\text{COCH}_3$		31-3	32-3	33-3	34-3	35-3
$-\text{COCF}_3$		31-4	32-4	33-4	34-4	35-4
$-\text{CHO}$		31-5	32-5	33-5	34-5	35-5
$-\text{SO}_2\text{CH}_3$		31-6	32-6	33-6	34-6	35-6
$-\text{SO}_2\text{CF}_3$		31-7	32-7	33-7	34-7	35-7
$\text{NC}-\text{C}(\text{CN})=\text{C}-\text{H}$		31-8	32-8	33-8	34-8	35-8
$\text{NC}-\text{C}(\text{CN})=\text{C}-\text{CH}_3$		31-9	—	33-9	34-9	35-9
$\text{NC}-\text{C}(\text{CN})=\text{C}-\text{CF}_3$		31-10	—	—	34-10	35-10
$\text{NC}-\text{C}(\text{CN})=\text{C}-\text{CN}$		31-11	—	—	—	35-11

【0083】

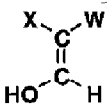
\* \* 【化27】

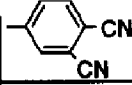
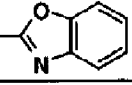




$\begin{array}{c} \text{X} \\ \diagdown \\ \text{W} \end{array}$	-CF <sub>3</sub>	-CH=CH-CN	-CH=CH-CHO	-C≡C-CF <sub>3</sub>	-C≡C-CN
-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	36-1	37-1	38-1	39-1	40-1
-COCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	36-2	37-2	38-2	39-2	40-2
-COCF <sub>3</sub>	36-3	37-3	38-3	39-3	40-3
-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	36-4	37-4	38-4	39-4	40-4
-COCH <sub>3</sub>	36-5	37-5	38-5	39-5	40-5
-SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	36-6	37-6	38-6	39-6	40-6
-CHO	36-7	37-7	38-7	39-7	40-7
-COCH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	36-8	37-8	38-8	39-8	40-8
	36-9	37-9	38-9	39-9	40-9
-COOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SCH <sub>3</sub>	36-10	37-10	38-10	39-10	40-10
-COCOOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SCH <sub>3</sub>	36-11	37-11	38-11	39-11	40-11
-COCONHC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SCH <sub>3</sub>	36-12	37-12	38-12	39-12	40-12

【0084】

\* \* 【化28】

<sup>53</sup>  


X \ W				Cl	H
-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	41-1	42-1	43-1	44-1	45-1
-COCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	41-2	42-2	43-2	44-2	45-2
-COCH <sub>3</sub>	41-3	42-3	-	44-3	45-3
-COCF <sub>3</sub>	41-4	42-4	-	44-4	45-4
-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	41-5	42-5	43-3	44-5	45-5
-SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	41-6	-	43-4	44-6	45-6
-CHO	41-7	42-6	-	44-7	45-7
-COCH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	41-8	42-7	-	44-8	45-8
	41-9	42-8	43-5	44-9	45-9
-COOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SCH <sub>3</sub>	41-10	42-9	43-6	44-10	45-10
-COCOOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SCH <sub>3</sub>	41-11	42-10	43-7	44-11	45-11
-COCONHC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SCH <sub>3</sub>	41-12	42-11	43-8	44-12	45-12

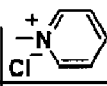

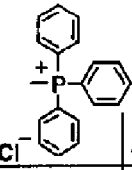

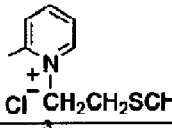
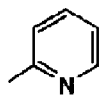
【0085】

\* \* 【化29】

55

$$\begin{array}{c} \text{X} \quad \text{W} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{HO} \quad \text{H} \end{array}$$




56

X \ W					
-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	46-1	47-1	48-1	49-1	50-1
-COCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	46-2	47-2	48-2	49-2	50-2
-COCH <sub>3</sub>	46-3	47-3	48-3	49-3	50-3
-COCF <sub>3</sub>	46-4	47-4	48-4	49-4	50-4
-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	46-5	47-5	48-5	49-5	50-5
-SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	46-6	47-6	48-6	49-6	50-6
-CHO	46-7	47-7	48-7	49-7	50-7
-COCH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	46-8	47-8	48-8	49-8	50-8
	46-9	47-9	48-9	49-9	50-9
-COOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SCH <sub>3</sub>	46-10	47-10	48-10	49-10	50-10
-COCOOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SCH <sub>3</sub>	46-11	47-11	48-11	49-11	50-11
-COCONHC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SCH <sub>3</sub>	46-12	47-12	48-12	49-12	50-12

【0086】

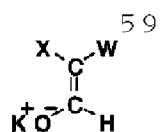
\*30\*【化30】

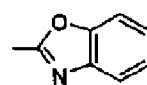


$\begin{array}{c} \text{X}-\text{C}-\text{W} \\ \parallel \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \end{array}$ <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <span>X</span> <span>W</span> </div>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{N}^+-\text{CH}_3 \\ \parallel \\ \text{C}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{Cl}^- \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{N} \\   \\ \text{C} \\   \\ \text{N}^+-\text{CH}_3 \\   \\ \text{Cl}^- \end{array}$
-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	51-1	52-1
-COCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	51-2	52-2
-COCH <sub>3</sub>	51-3	52-3
-COCCl <sub>3</sub>	51-4	52-4
-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	51-5	52-5
-SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	51-6	52-6
-CHO	51-7	52-7
-COCH <sub>2</sub> S- 	51-8	52-8
- 	51-9	52-9
-COOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	51-10	52-10
-COCOOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	51-11	52-11
-COCONHC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> S- 	51-12	52-12

【0087】

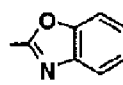
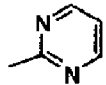
\* \* 【化31】



$\begin{array}{c} \text{W} \\ \diagdown \\ \text{X} \end{array}$	-COCH <sub>3</sub>	-COCF <sub>3</sub>	-CHO	-COCH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	53-1	54-1	55-1	56-1	57-1
-COCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	53-2	54-2	55-2	56-2	57-2
-COCH <sub>3</sub>	53-3	54-3	55-3	56-3	57-3
-COCF <sub>3</sub>	—	54-4	55-4	56-4	57-4
-CHO	—	—	55-5	56-5	57-5
-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	—	—	—	56-6	57-6
-SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	53-4	54-5	55-6	56-7	57-7
-COCH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	—	—	—	56-8	—
	53-5	54-6	55-7	56-9	57-8
-COOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SCH <sub>3</sub>	53-6	54-7	55-8	56-10	57-9
-COCOOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SCH <sub>3</sub>	53-7	54-8	55-9	56-11	57-10
-COCONHC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SCH <sub>3</sub>	53-8	54-9	55-10	56-12	57-11

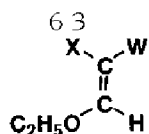
【0088】

\* \* 【化32】

$\begin{array}{c} \text{X} \quad \text{W} \\ \text{C} \\ \text{Na}^+ \text{O}^- \text{C} \text{H} \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \text{---} \text{CH}_3 \\ \parallel \\ \text{N} \text{---} \text{CH}_3 \end{array}$					$\begin{array}{c} \text{SO}_2 \text{---} \text{CH}_3 \\ \parallel \\ \text{N} \text{---} \text{CH}_3 \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{NC} \text{---} \text{C} \text{---} \text{CN} \\ \parallel \\ \text{C} \text{---} \text{CH}_3 \end{array}$			
X	W	-SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	-C-CH <sub>3</sub>	-C-CH <sub>3</sub>	-C-CH <sub>3</sub>	-C-CH <sub>3</sub>	-C-CH <sub>3</sub>	-C-CH <sub>3</sub>	-C-CH <sub>3</sub>	-C-CH <sub>3</sub>	-C-CH <sub>3</sub>	-C-CH <sub>3</sub>
-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		58-1	59-1	60-1	61-1	62-1						
-COCOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		58-2	59-2	60-2	61-2	62-2						
-COCH <sub>3</sub>		-	59-3	60-3	61-3	-						
-COCF <sub>3</sub>		-	59-4	60-4	61-4	-						
-CHO		-	59-5	60-5	61-5	-						
-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>		-	59-6	60-6	61-6	-						
-SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>		58-3	59-7	60-7	61-7	62-3						
-COCH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>		58-4	59-8	60-8	61-8	-						
		58-5	59-9	60-9	61-9	62-4						
-COOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SCH <sub>3</sub>		58-6	59-10	60-10	61-10	62-5						
-COCOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SCH <sub>3</sub>		58-7	59-11	60-11	61-11	62-6						
-COCONHC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SCH <sub>3</sub>		58-8	59-12	60-12	61-12	62-7						

【0089】

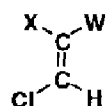
\* \* 【化33】



$\begin{array}{c} \text{W} \\ \text{X} \end{array}$	-COCCl <sub>3</sub>	-COC <sub>2</sub> F <sub>4</sub> H	-CHO	-COCH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>
-COOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SCH <sub>3</sub>	63-1	64-1	65-1	66-1
-COCOOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SCH <sub>3</sub>	63-2	64-2	65-2	66-2
-COCF <sub>3</sub>	63-3	64-3	65-3	66-3
-CHO	63-4	64-4	65-4	66-4
-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	63-5	64-5	65-5	66-5
-SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	63-6	64-6	65-6	66-6
-COCH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	63-7	64-7	65-7	66-7

【0090】

\* \* 【化34】



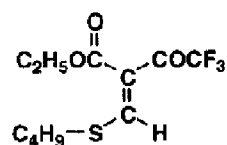
$\begin{array}{c} \text{W} \\ \text{X} \end{array}$	-COCF <sub>3</sub>	-CHO	-COCH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} \text{NC}-\text{C}=\text{CN} \\ \text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{N}=\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{array}$
-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	67-1	67-2	-	67-4	67-6	-
-COCH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	-	-	67-3	-	-	-
-COCH <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	67-5

【0091】

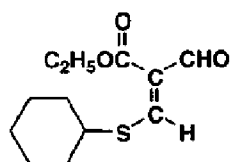
\* \* 【化35】

65

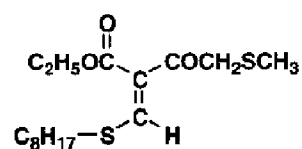
68-1



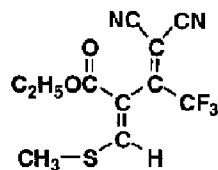
68-2



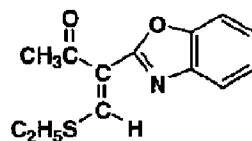
68-3



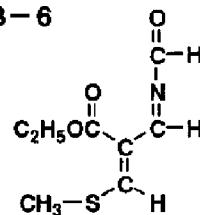
68-4



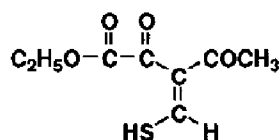
68-5



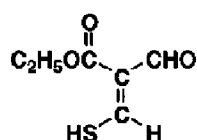
68-6



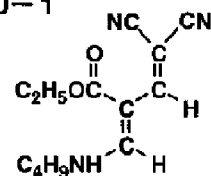
69-1



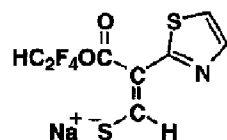
69-2



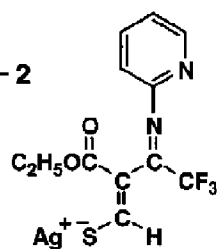
70-1



71-1

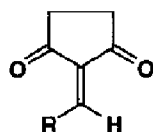


71-2



【0092】

【化36】



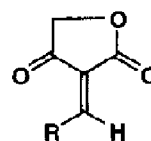
R: -OH 72-1

-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 72-4-SCH<sub>3</sub> 72-7

【0093】

【化37】

\*



R: -OH 72-2

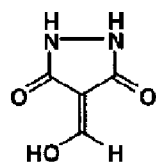
-O<sup>-</sup>Na<sup>+</sup> 72-3-OCH<sub>3</sub> 72-5-O<sup>-</sup>Ag<sup>+</sup> 72-6-SC<sub>4</sub>H<sub>9</sub> 72-8-S<sup>-</sup>K<sup>+</sup> 72-13

-Cl 72-11

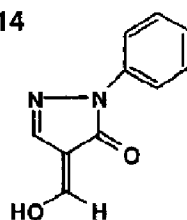
-N<sub>4</sub> 72-10

【化38】

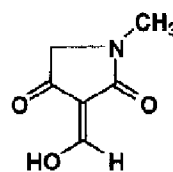
72-13



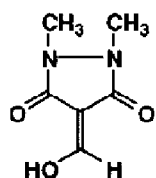
72-14



72-15

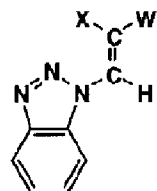


72-16



【0095】

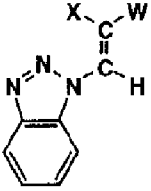
\* \* 【化39】

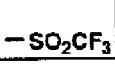
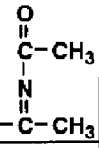
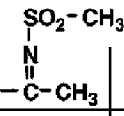
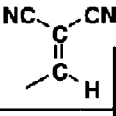
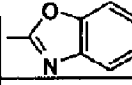
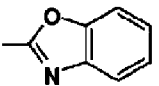


X \ W	-COCH <sub>3</sub>	-COCF <sub>3</sub>	-CHO	-COCH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	73-1	74-1	75-1	76-1	77-1
-COCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	73-2	74-2	75-2	76-2	77-2
-COCH <sub>3</sub>	73-3	74-3	75-3	76-3	77-3
-COCF <sub>3</sub>	-	74-4	75-4	76-4	77-4
-CHO	-	-	75-5	76-5	77-5
-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-	-	-	76-6	77-6
-SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	73-4	74-5	75-6	76-7	77-7
-COCH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	-	-	-	76-8	-
	73-5	74-6	75-7	76-9	77-8
-COOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SCH <sub>3</sub>	73-6	74-7	75-8	76-10	77-9
-COCOOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SCH <sub>3</sub>	73-7	74-8	75-9	76-11	77-10
-COCONHC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SCH <sub>3</sub>	73-8	74-9	75-10	76-12	77-11

【0096】

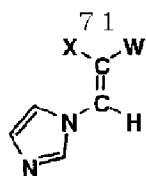
\* \* 【化40】

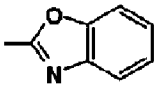


X \ W					
					
-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	78-1	79-1	80-1	81-1	82-1
-COCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	78-2	79-2	80-2	81-2	82-2
-COCH <sub>3</sub>	-	79-3	80-3	81-3	-
-COCF <sub>3</sub>	-	79-4	80-4	81-4	-
-CHO	-	79-5	80-5	81-5	-
-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-	79-6	80-6	81-6	-
-SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	78-3	79-7	80-7	81-7	82-3
-COCH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	78-4	79-8	80-8	81-8	-
	78-5	79-9	80-9	81-9	82-4
-COOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SCH <sub>3</sub>	78-6	79-10	80-10	81-10	82-5
-COCOOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SCH <sub>3</sub>	78-7	79-11	80-11	81-11	82-6
-COCONHC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SCH <sub>3</sub>	78-8	79-12	80-12	81-12	82-7

【0097】

\* \* 【化41】



$\begin{matrix} W \\ \backslash \\ X \end{matrix}$	$-\text{COCH}_3$	$-\text{COCF}_3$	$-\text{CHO}$	$-\text{COCH}_2\text{SCH}_3$	$-\text{SO}_2\text{CH}_3$
$-\text{COOC}_2\text{H}_5$	83-1	84-1	85-1	86-1	87-1
$-\text{COCOOC}_2\text{H}_5$	83-2	84-2	85-2	86-2	87-2
$-\text{COCH}_3$	83-3	84-3	85-3	86-3	87-3
$-\text{COCF}_3$	—	84-4	85-4	86-4	87-4
$-\text{CHO}$	—	—	85-5	86-5	87-5
$-\text{SO}_2\text{CH}_3$	—	—	—	86-6	87-6
$-\text{SO}_2\text{CF}_3$	83-4	84-5	85-6	86-7	87-7
$-\text{COCH}_2\text{SCH}_3$	—	—	—	86-8	—
	83-5	84-6	85-7	86-9	87-8
$-\text{COOC}_2\text{H}_4\text{SCH}_3$	83-6	84-7	85-8	86-10	87-9
$-\text{COCOOC}_2\text{H}_4\text{SCH}_3$	83-7	84-8	85-9	86-11	87-10
$-\text{COCONHC}_2\text{H}_4\text{SCH}_3$	83-8	84-9	85-10	86-12	87-11

【0098】

\* \* 【化42】



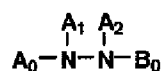
X \ W	-SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>				
-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	88-1	89-1	90-1	91-1	92-1
-COCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	88-2	89-2	90-2	91-2	92-2
-COCH <sub>3</sub>	-	89-3	90-3	91-3	-
-COCF <sub>3</sub>	-	89-4	90-4	91-4	-
-CHO	-	89-5	90-5	91-5	-
-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-	89-6	90-6	91-6	-
-SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	88-3	89-7	90-7	91-7	92-3
-COCH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	88-4	89-8	90-8	91-8	-
	88-5	89-9	90-9	91-9	92-4
-COOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SCH <sub>3</sub>	88-6	89-10	90-10	91-10	92-5
-COCOOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SCH <sub>3</sub>	88-7	89-11	90-11	91-11	92-6
-COCONHC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SCH <sub>3</sub>	88-8	89-12	90-12	91-12	92-7

【0099】ヒドラジン誘導体としては、下記一般式〔H〕で表される化合物が挙げられる。

【0100】

【化43】

一般式〔H〕



【0101】式中、A<sub>0</sub>はそれぞれ置換基を有してもよい脂肪族基、芳香族基、複素環基又は-G<sub>0</sub>-D<sub>0</sub>基を、  
B<sub>0</sub>はブロッキング基を表し、A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>はともに水素原子、又は一方が水素原子で他方はアシル基、スルホニル基又はオキサリル基を表す。ここで、G<sub>0</sub>は-CO-基、-COCO-基、-CS-基、-C(=NG<sub>1</sub>D<sub>1</sub>)-基、-SO-基、-SO<sub>2</sub>-基又は-P(O)(G<sub>1</sub>D<sub>1</sub>)-基を表し、G<sub>1</sub>は単なる結合手、-O-基、-S-基又は-N(D<sub>1</sub>)-基を表し、D<sub>1</sub>は脂肪族基、芳香族基、複素環基又は水素原子を表し、分子内に複数のD<sub>1</sub>が存在する場合、それらは同じであっても異なってもよい。D<sub>0</sub>は水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、

\*アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基を表す。好ましいD<sub>0</sub>としては水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基等が挙げられる。

【0102】一般式〔H〕において、A<sub>0</sub>で表される脂肪族基は好ましくは炭素数1~30のものであり、特に炭素数1~20の直鎖、分岐又は環状のアルキル基が好ましく、例えばメチル基、エチル基、n-ブチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基が挙げられ、これらは更に適当な置換基（例えば、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホキシ基、スルホンアミド基、スルファモイル基、アシルアミノ基、ウレイド基等）で置換されていてもよい。

【0103】一般式〔H〕において、A<sub>0</sub>で表される芳香族基は、単環又は縮合環のアリール基が好ましく、例えばベンゼン環又はナフタレン環が挙げられ、A<sub>0</sub>で表される複素環基としては、単環又は縮合環で窒素、硫黄、酸素原子から選ばれる少なくとも一つのヘテロ原子

を含む複素環が好ましく、例えばピロリジン環、イミダゾール環、テトラヒドロフラン環、モルホリン環、ピリジン環、ピリミジン環、キノリン環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、チオフェン環、フラン環が挙げられる。A<sub>0</sub>の芳香族基、複素環基及び-G<sub>0</sub>-D<sub>0</sub>基は置換基を有していてもよい。A<sub>0</sub>として、特に好ましいものはアリール基及び-G<sub>0</sub>-D<sub>0</sub>基である。

【0104】又、一般式〔H〕において、A<sub>0</sub>は耐拡散基又はハロゲン化銀吸着基を少なくとも一つ含むことが好ましい。耐拡散基としては、カプラー等の不動性写真用添加剤にて常用されるバラスト基が好ましく、バラスト基としては、写真的に不活性であるアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、フェニル基、フェノキシ基、アルキルフェノキシ基等が挙げられ、置換基部分の炭素数の合計は8以上であることが好ましい。

【0105】一般式〔H〕において、ハロゲン化銀吸着促進基としては、チオ尿素、チオウレタン基、メルカプト基、チオエーテル基、チオン基、複素環基、チオアミド複素環基、メルカプト複素環基或いは特開昭64-9 0439号に記載の吸着基等が挙げられる。

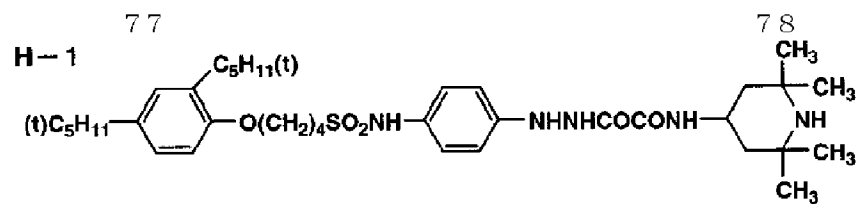
【0106】一般式〔H〕において、B<sub>0</sub>はブロッケン

グ基を表し、好ましくは-G<sub>0</sub>-D<sub>0</sub>基であり、G<sub>0</sub>は-CO-基、-COCO-基、-CS-基、-C(=NG<sub>1</sub>D<sub>1</sub>)-基、-SO-基、-SO<sub>2</sub>-基又は-P(O)(G<sub>1</sub>D<sub>1</sub>)-基を表す。好ましいG<sub>0</sub>としては-CO-基、-COCO-基が挙げられ、G<sub>1</sub>は単なる結合手、-O-基、-S-基又は-N(D<sub>1</sub>)-基を表し、D<sub>1</sub>は脂肪族基、芳香族基、複素環基又は水素原子を表し、分子内に複数のD<sub>1</sub>が存在する場合、それらは同じであっても異なってもよい。D<sub>0</sub>は水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基を表し、好ましいD<sub>0</sub>としては水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基等が挙げられる。A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>はともに水素原子、又は一方が水素原子で他方はアシル基（アセチル基、トリフルオロアセチル基、ベンゾイル基等）、スルホニル基（メタンスルホニル基、トルエンスルホニル基等）、又はオキザリル基（エトキザリル基等）を表す。

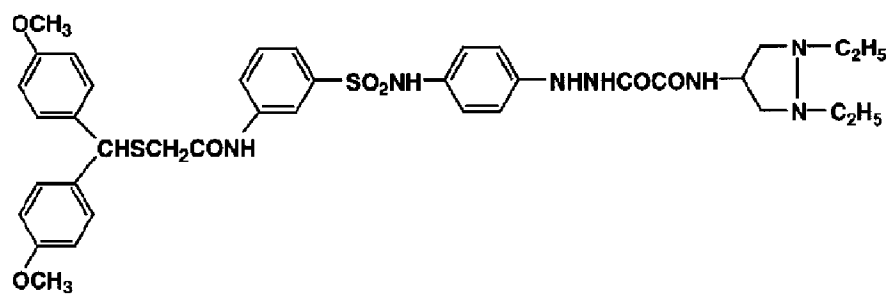
【0107】次に一般式〔H〕で表される化合物の具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

【0108】

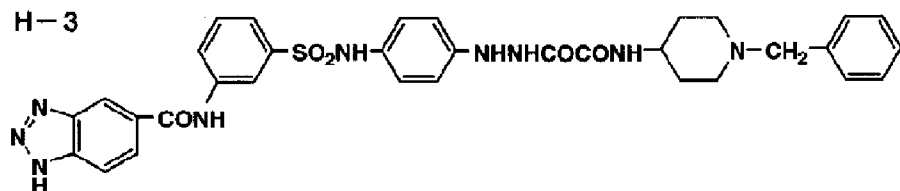
【化44】



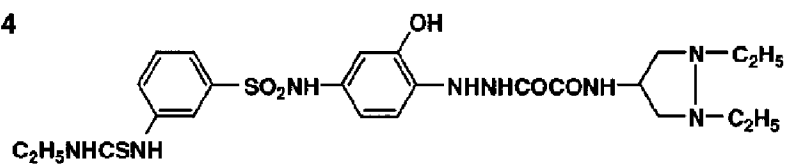
H-2



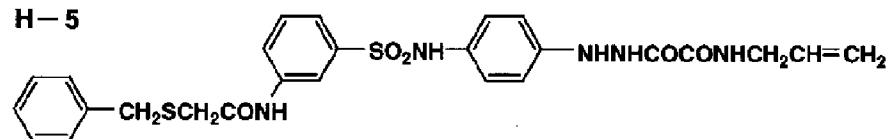
H-3



H-4



H-5

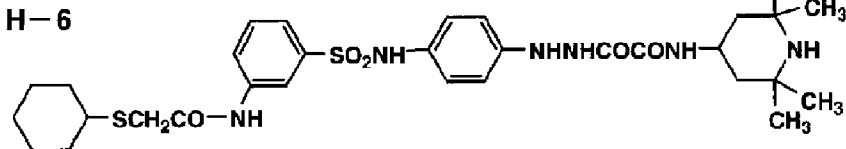


【0109】

\* \* 【化45】

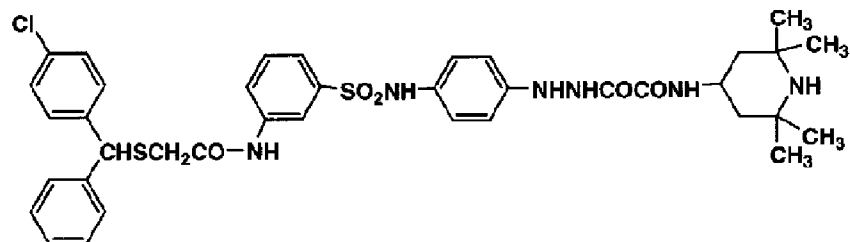
79

H-6

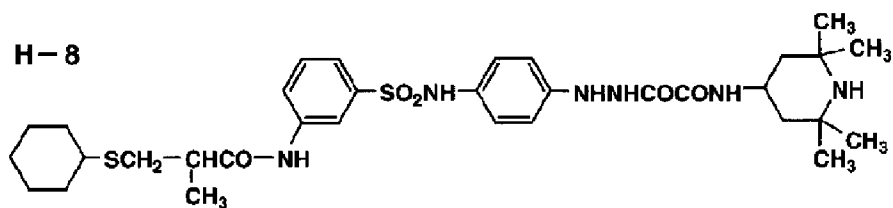


80

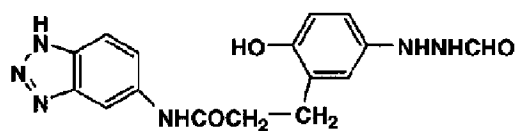
H-7



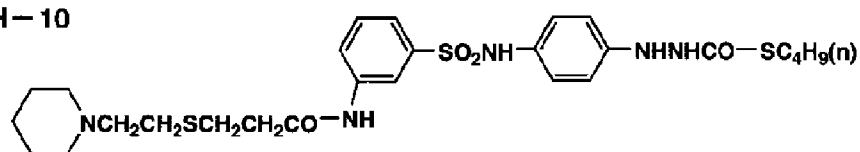
H-8



H-9



H-10

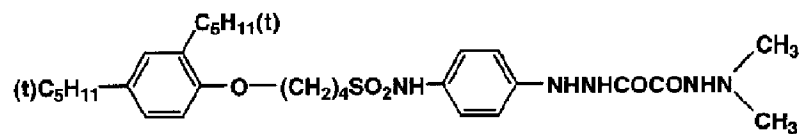


【0110】

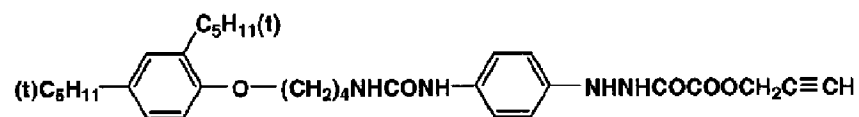
\* \* 【化46】

H-11 81

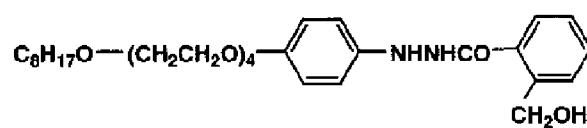
82



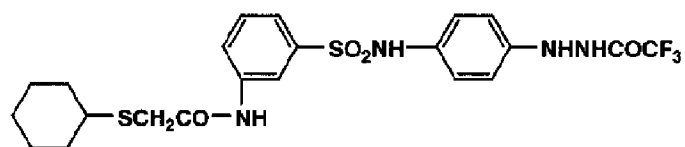
H-12



H-13



H-14



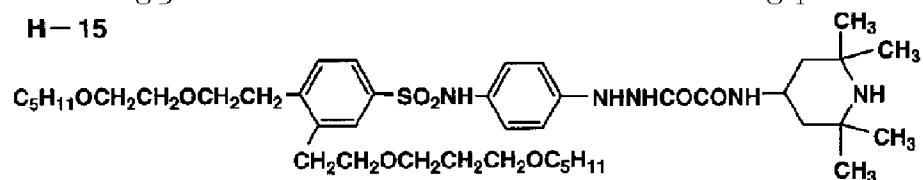
【0111】

\* \* 【化47】

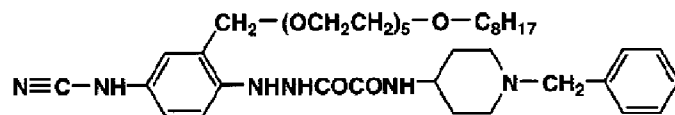
83

84

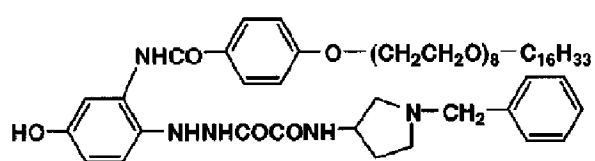
H-15



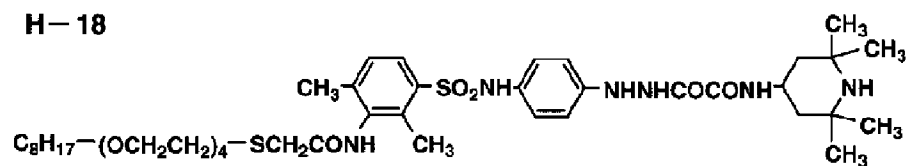
H-16



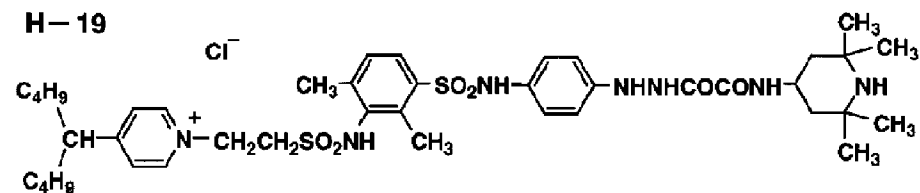
H-17



H-18



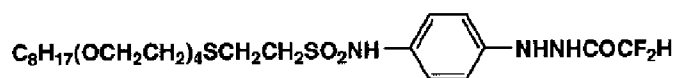
H-19



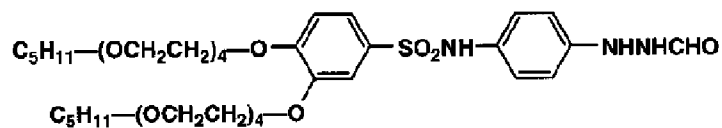
【0112】

\* \* 【化48】

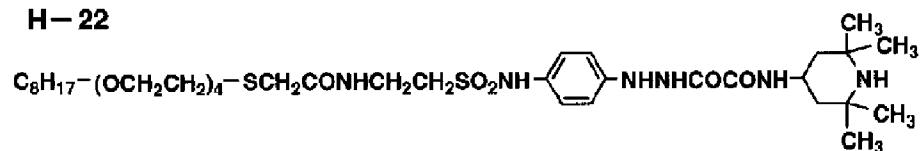
H-20



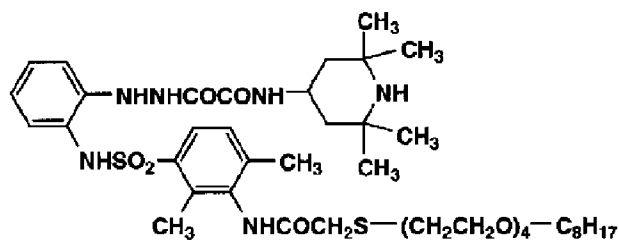
H-21



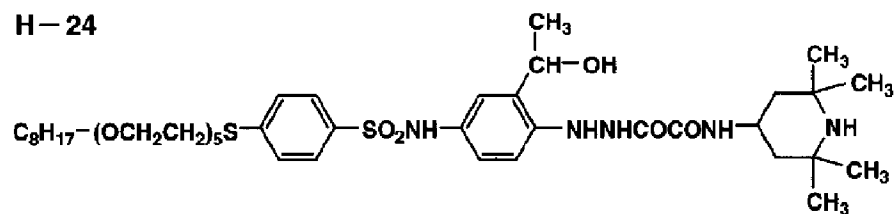
H-22



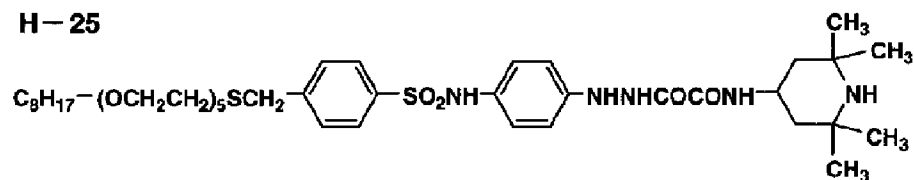
H-23



H-24

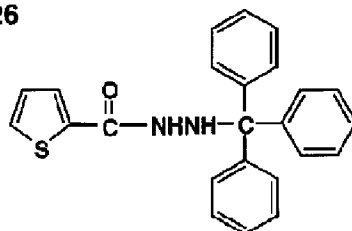


H-25



【0113】

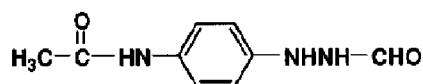
\* 40 \* 【化49】

87  
H-26

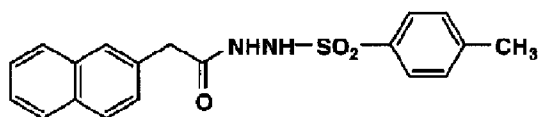
H-27



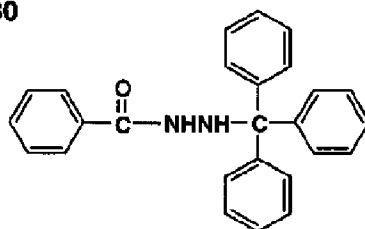
H-28



H-29



H-30



【0114】その他に好ましく用いることのできるヒドラジン誘導体は、米国特許第5,545,505号カラム11～20に記載の化合物H-1～H-29、米国特許第5,464,738号カラム9～11に記載の化合物1～12である。これらのヒドラジン誘導体は公知の方法で合成することができる。

【0115】一般式〔G〕で表される化合物又はヒドラジン誘導体の添加層は、ハロゲン化銀乳剤を含む感光層及び／又は感光層に隣接した層である。また添加量はハロゲン化銀粒子の粒径、ハロゲン組成、化学増感の程度、抑制剤の種類等により最適量は様ではないが、ハ\*50

40\*ロゲン化銀1モル当たり $10^{-6}$ ～ $10^{-1}$ モル程度、特に $10^{-5}$ ～ $10^{-2}$ モルの範囲が好ましい。

【0116】また本発明の熱現像感光材料には、米国特許第5,545,505号に記載のヒドロキシシルアミン化合物、アルカノールアミン化合物やフタル酸アンモニウム化合物、米国特許第5,545,507号に記載のヒドロキサム酸化合物、米国特許第5,558,983号に記載のN-アシルヒドラジン化合物、米国特許第5,545,515号に記載のアクリロニトリロ化合物、米国特許第5,937,449号に記載のベンズヒドロールやジフェニルフォスフィンやジアルキルピペリ

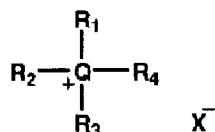


ジンやアルキル-β-ケトエステルなどの水素原子ドナー化合物、などの硬調化促進剤を添加することが好ましい。その中でも下記一般式(P)で表される4級オニウム化合物が好ましく用いられる。

【0117】

【化50】

一般式(P)



【0118】式中、Qは窒素原子又は燐原子を表し、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>は各々、水素原子又は置換基を表し、X<sup>-</sup>はアニオンを表す。尚、R<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>は互いに連結して環を形成してもよい。

【0119】一般式(P)において、R<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>で表される置換基としては、アルキル基(メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基等)、アルケニル基(アリル基、ブテニル基等)、アルキニル基(プロパルギル基、ブチニル基等)、アリール基(フェニル基、ナフチル基等)、複素環基(ピペリジニル基、ピペラジニル基、モルホリニル基、ピリジニル基、

\*基、フリル基、チエニル基、テトラヒドロフリル基、テトラヒドロチエニル基、スルホニル基等)、アミノ基等が挙げられる。

【0120】R<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>が互いに連結して形成する環としては、ピペリジン環、モルホリン環、ピペラジン環、キヌクリジン環、ピリジン環、ピロール環、イミダゾール環、トリアゾール環、テトラゾール環等が挙げられる。

10 【0121】R<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>で表される基はヒドロキシル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、カルボキシル基、スルホ基、アルキル基、アリール基等の置換基を有してもよい。

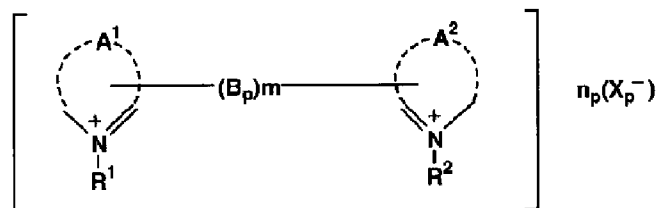
【0122】R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>としては、水素原子及びアルキル基が好ましい。

【0123】X<sup>-</sup>が表すアニオンとしては、ハロゲンイオン、硫酸イオン、硝酸イオン、酢酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン等の無機及び有機のアニオンが挙げられる。

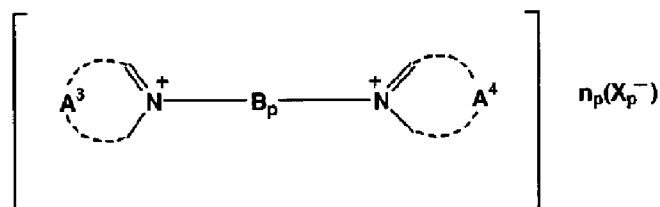
【0124】更に好ましくは下記一般式(Pa)、(Pb)又は(Pc)で表される化合物、及び下記一般式(T)で表される化合物である。

【0125】

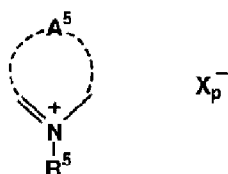
【化51】



一般式(Pb)



一般式(Pc)

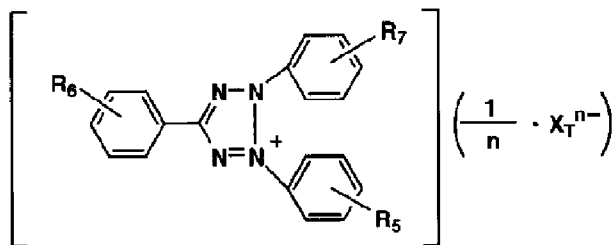


【0126】式中、A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>、A<sup>3</sup>、A<sup>4</sup>及びA<sup>5</sup>は、含 \*50\* 窒素複素環を完成させるための非金属原子群を表し、酸

素原子、窒素原子、硫黄原子を含んでもよく、ベンゼン環が縮合しても構わない。A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>、A<sup>3</sup>、A<sup>4</sup>及びA<sup>5</sup>で構成される複素環は置換基を有してもよく、それぞれ同一でも異なってもよい。置換基としては、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、ハロゲン原子、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、スルホ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、スルファモイル基、カルバモイル基、ウレイド基、アミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、シアノ基、ニトロ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基を表す。A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>、A<sup>3</sup>、A<sup>4</sup>及びA<sup>5</sup>の好ましい例としては、5～6員環（ピリジン、イミダゾール、チオゾール、オキサゾール、ピラジン、ピリミジン等の各環）を挙げることができ、更に好ましい例として、ピリジン環が挙げられる。

【0127】B<sub>p</sub>は2価の連結基を表し、mは0又は1を表す。2価の連結基としては、アルキレン基、アリレン基、アルケニレン基、-SO<sub>2</sub>-, -SO-, -O-, -S-, -CO-, -N(R<sup>6</sup>)- (R<sup>6</sup>はアルキル\*20

### 一般式〔T〕



【0132】上記一般式〔T〕で表されるトリフェニルテトラゾリウム化合物のフェニル基の置換基R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>は、水素原子もしくは電子吸引性を示すハメットのシグマ値(σP)が負のものが好ましい。

【0133】フェニル基におけるハメットのシグマ値は多くの文献、例えばジャーナル・オブ・メディカルケミストリー(Journal of Medical Chemistry)20巻、304頁、1977年に記載のC. ハンシュ(C. Hansch)等の報文等に見ることが出来、特に好ましい負のシグマ値を有する基としては、例えばメチル基(σP=-0.17以下何れもσP値)、エチル基(-0.15)、シクロプロピル基(-0.21)、n-プロピル基(-0.13)、iso-プロピル基(-0.15)、シクロブチル基(-0.15)、n-ブチル基(-0.16)、iso-ブチル基(-0.20)、n-ペンチル基(-0.15)、シクロヘキシル基(-0.22)、アミノ基(-0.66)、アセチルアミノ基(-0.15)、ヒドロキシ基(-0.37)、メトキシ基(-0.27)、エ※50

\*基、アリール基、水素原子を表す)を単独又は組み合わせて構成されるものを表す。B<sub>p</sub>として好ましくは、アルキレン基、アルケニレン基を挙げることができる。

【0128】R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>5</sup>は各々、炭素数1～20のアルキル基を表す。又、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は同一でも異っていてもよい。アルキル基とは、置換或いは無置換のアルキル基を表し、置換基としては、A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>、A<sup>3</sup>、A<sup>4</sup>及びA<sup>5</sup>の置換基として挙げた置換基と同様である。

【0129】R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>5</sup>の好ましい例としては、それぞれ炭素数4～10のアルキル基である。更に好ましい例としては、置換或いは無置換のアリール置換アルキル基が挙げられる。

【0130】X<sub>p</sub><sup>-</sup>は分子全体の電荷を均衡させるのに必要な対イオンを表し、例えば塩素イオン、臭素イオン、沃素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、p-トルエンスルホナート、オキサラート等を表す。n<sub>p</sub>は分子全体の電荷を均衡させるに必要な対イオンの数を表し、分子内塩の場合にはn<sub>p</sub>は0である。

【0131】

【化52】

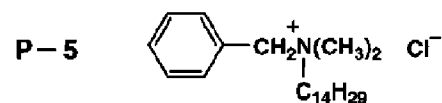
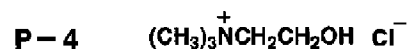
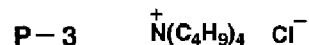
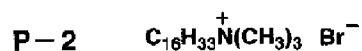
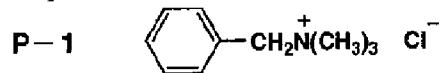
※トキシ基(-0.24)、プロポキシ基(-0.25)、ブトキシ基(-0.32)、ペントキシ基(-0.34)等が挙げられ、これらは何れも一般式〔T〕の化合物の置換基として有用である。

【0134】nは1或いは2を表し、X<sub>T</sub><sup>n-</sup>で表されるアニオンとしては、例えば塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン等のハロゲンイオン、硝酸、硫酸、過塩素酸等の無機酸の酸根、スルホン酸、カルボン酸等の有機酸の酸根、アニオン系の活性剤、具体的にはp-トルエンスルホン酸アニオン等の低級アルキルベンゼンスルホン酸アニオン、p-ドデシルベンゼンスルホン酸アニオン等の高級アルキルベンゼンスルホン酸アニオン、ラウリルスルフェートアニオン等の高級アルキル硫酸エステルアニオン、テトラフェニルボロン等の硼酸系アニオン、ジ-2-エチルヘキシルスルホサクシネートアニオン等のジアルキルスルホサクシネートアニオン、セチルポリエテノキシサルフェートアニオン等の高級脂肪酸アニオン、ポリアクリル酸アニオン等のポリマーに酸根のついたもの等を挙げることができる。

【0135】以下、4級オニウム化合物の具体例を下記に挙げるが、これらに限定されるものではない。

【0136】

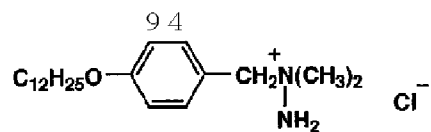
【化53】



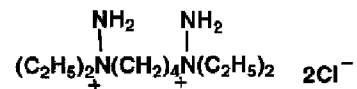
【0137】

【化54】

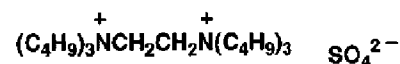
P-6



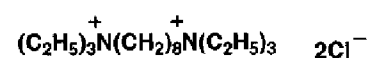
P-7



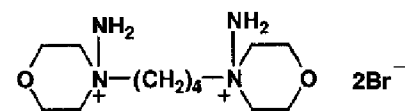
10 P-8



P-9

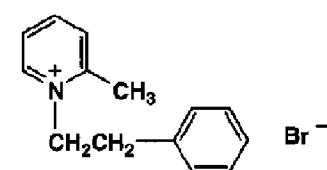


P-10

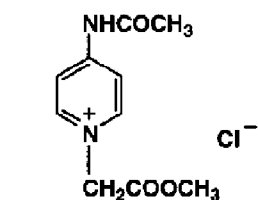


20

P-11

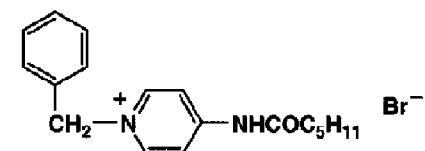


P-12



30

P-13



40 【0138】

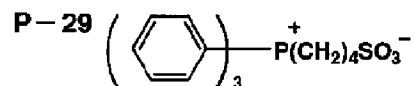
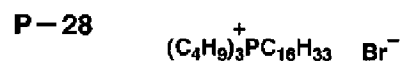
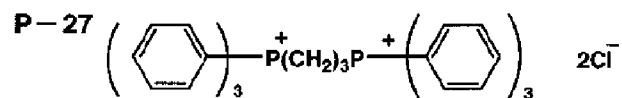
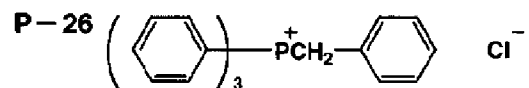
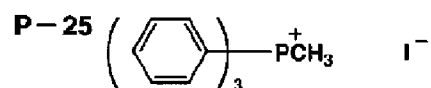
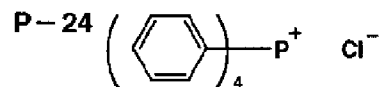
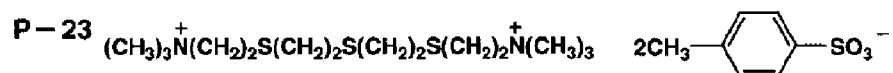
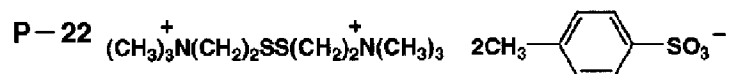
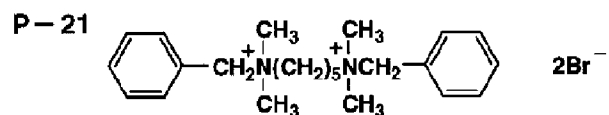
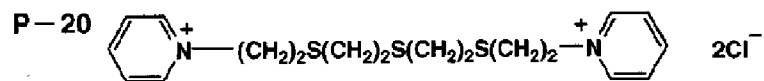
【化55】

$$\begin{array}{ccc} \text{NHCOCH}_3 & & \text{NHCOCH}_3 \\ | & & | \\ \text{C}_6\text{H}_4^+ & & \text{C}_6\text{H}_4^+ \\ | & & | \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}(\text{CH}_2)_4\text{OOCCH}_2\text{CH}_2 & & 2\text{Cl}^- \end{array}$$
$$\begin{array}{c}
 \text{CH}_3 \\
 | \\
 \text{C}_6\text{H}_4 \\
 | \\
 \text{N}^+ \\
 | \\
 \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}(\text{CH}_2)_4\text{OOCCH}_2\text{CH}_2
 \end{array}
 \quad
 \begin{array}{c}
 \text{CH}_3 \\
 | \\
 \text{C}_6\text{H}_4 \\
 | \\
 \text{N}^+ \\
 | \\
 \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}(\text{CH}_2)_4\text{OOCCH}_2\text{CH}_2
 \end{array}
 \quad
 2\text{Br}^-$$
CCOC(=O)c1cc[n+](c1)CCc2ccc(cc2)CCn3ccccc3.[Cl-].[Cl-]c1ccccc1C[N+]1=CC=CC=C1C2=CC=CC=C2[N+]3=CC=CC=C3CC4=CC=CC=C4.[Br-].[Br-]c1ccccc1CN=[n+]1cccc(CN=[n+]2ccccc2)cc1.[Cl-].[Cl-].[Cl-].[Cl-].[Cl-].[Cl-].[Cl-].[Cl-].[Cl-].[Cl-]  
2Cl<sup>-</sup>
$$\text{Ph-N}^+(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{-N}^+\text{Ph} \quad 2\text{Cl}^-$$

\* \* 【化56】

97

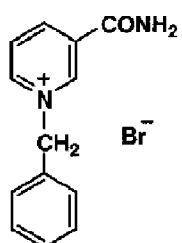
98



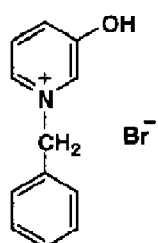
【0140】

\* \* 【化57】

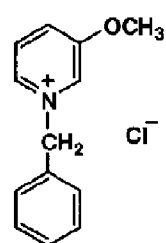
99  
P-30



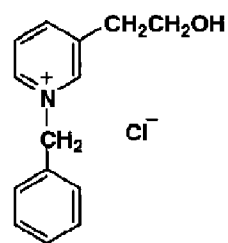
P-31



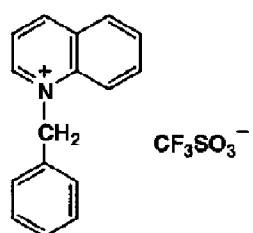
P-32



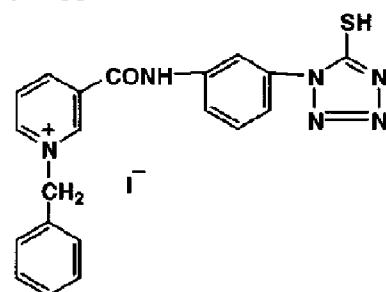
P-33



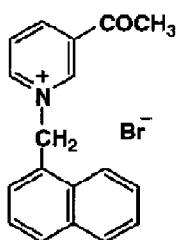
P-34



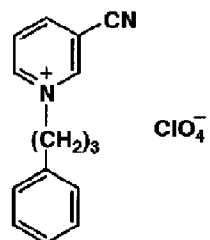
P-35



P-36



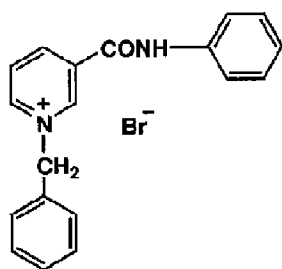
P-37



【0141】

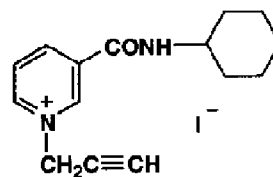
\* \* 【化58】

101  
P-38

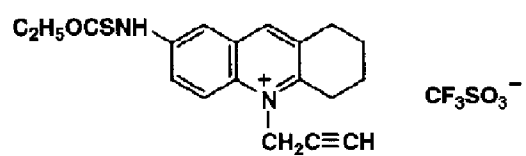


P-39

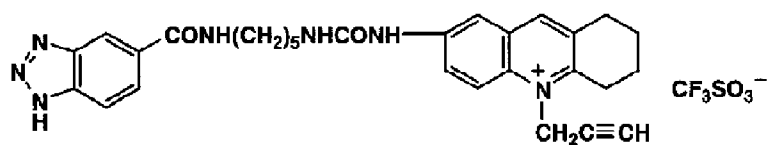
102



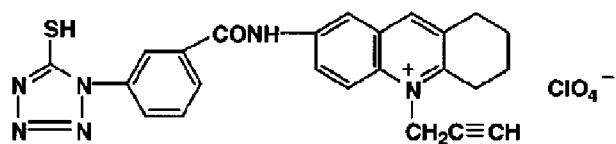
P-40



P-41



P-42

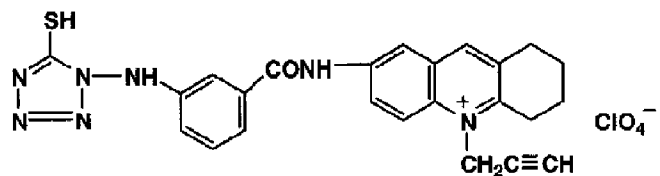


【0142】

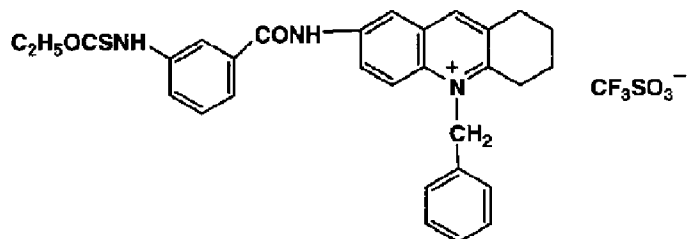
\* \* 【化59】

103  
P-43

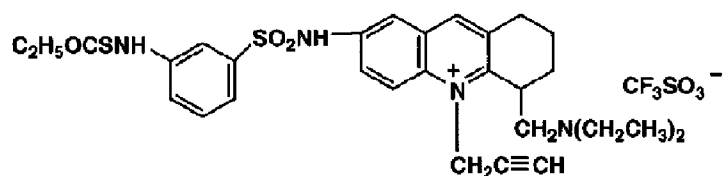
104



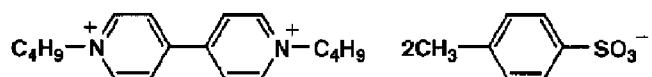
P-44



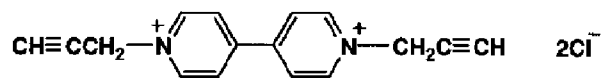
P-45



P-46



P-47



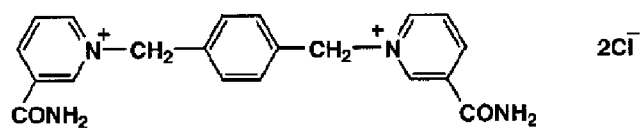
【0143】

\* \* 【化60】

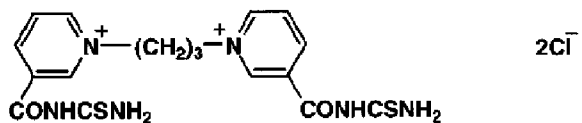


105  
P-48

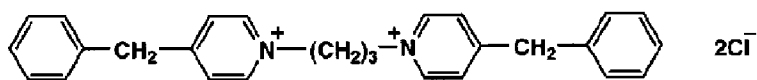
106



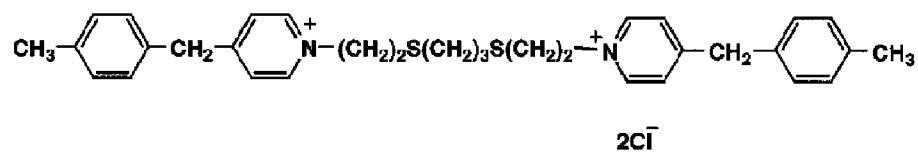
P-49



P-50



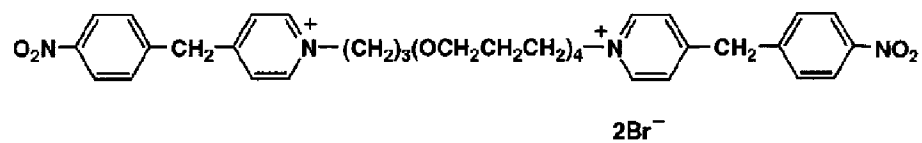
P-51



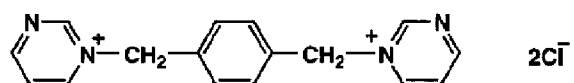
【0144】

\* \* 【化61】

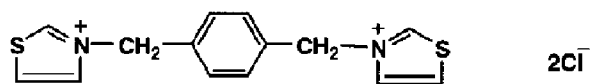
<sup>107</sup>  
P-52



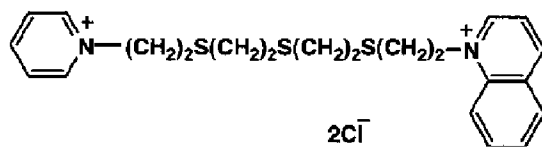
P-53



P-54

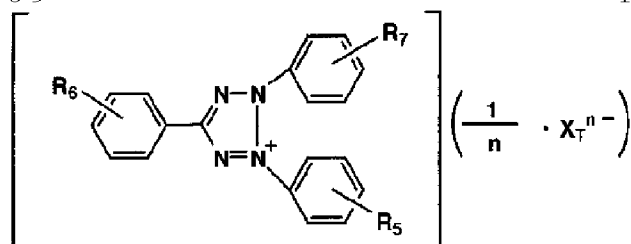


P-55



【0145】

\* \* 【化62】



化合物 No.	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	R <sub>7</sub>	X <sub>T</sub> <sup>n-</sup>
T-1	H	H	p-CH <sub>3</sub>	Cl <sup>-</sup>
T-2	p-CH <sub>3</sub>	H	p-CH <sub>3</sub>	Cl <sup>-</sup>
T-3	p-CH <sub>3</sub>	p-CH <sub>3</sub>	p-CH <sub>3</sub>	Cl <sup>-</sup>
T-4	H	p-CH <sub>3</sub>	p-CH <sub>3</sub>	Cl <sup>-</sup>
T-5	p-OCH <sub>3</sub>	p-CH <sub>3</sub>	p-CH <sub>3</sub>	Cl <sup>-</sup>
T-6	p-OCH <sub>3</sub>	H	p-CH <sub>3</sub>	Cl <sup>-</sup>
T-7	p-OCH <sub>3</sub>	H	p-OCH <sub>3</sub>	Cl <sup>-</sup>
T-8	m-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	m-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl <sup>-</sup>
T-9	p-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	p-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	p-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl <sup>-</sup>
T-10	p-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	p-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Cl <sup>-</sup>
T-11	p-isoC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	p-isoC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Cl <sup>-</sup>
T-12	p-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	p-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl <sup>-</sup>
T-13	p-OCH <sub>3</sub>	H	p-isoC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Cl <sup>-</sup>
T-14	H	H	p-nC <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	Cl <sup>-</sup>
T-15	p-nC <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	H	p-nC <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	Cl <sup>-</sup>
T-16	H	p-NH <sub>2</sub>	H	Cl <sup>-</sup>
T-17	p-NH <sub>2</sub>	H	H	Cl <sup>-</sup>
T-18	p-CH <sub>3</sub>	H	p-CH <sub>3</sub>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>

【0146】上記4級オニウム化合物は公知の方法に従って容易に合成でき、例えば上記テトラゾリウム化合物はChemical Reviews 55 p. 335~483に記載の方法を参考にできる。

【0147】これら4級オニウム化合物の添加量は、ハロゲン化銀1モル当たり $1 \times 10^{-8}$ ~1モル程度、好ましくは $1 \times 10^{-7}$ ~ $1 \times 10^{-1}$ モルである。これらはハロゲン化銀粒子形成時から塗布までの任意の時期に感光材料中に添加できる。

【0148】4級オニウム化合物は、単独で用いても2種以上を適宜併用して用いてもよい。また感光材料の構

40\*成層中のいかなる層に添加してもよいが、好ましくは感光層を有する側の構成層の少なくとも1層、更には感光層及び／又はその隣接層に添加する。

【0149】本発明において、有機銀塩は還元可能な銀源であり、還元可能な銀イオン源を含有する有機酸及びヘテロ有機酸の銀塩、特に長鎖（10~30、好ましくは15~25の炭素原子数）の脂肪族カルボン酸及び含窒素複素環が好ましい。配位子が、4.0~10.0の銀イオンに対する総安定定数を有する有機又は無機の銀塩錯体も有用である。好適な銀塩の例は、Research Disclosure第17029及び2996

3に記載されており、次のものがある：有機酸の塩（例えば、没食子酸、シュウ酸、ベヘン酸、ステアリン酸、パルミチン酸、ラウリン酸等の塩）；銀のカルボキシアルキルチオ尿素塩（例えば、1-（3-カルボキシプロピル）チオ尿素、1-（3-カルボキシプロピル）-3,3-ジメチルチオ尿素等）；アルデヒドとヒドロキシ置換芳香族カルボン酸とのポリマー反応生成物の銀錯体（例えば、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ブチルアルデヒドのようなアルデヒド類とサリチル酸、ベンジル酸3,5-ジヒドロキシ安息香酸、5,5-チオジサリチル酸のようなヒドロキシ置換酸類）；チオエン類の銀塩又は錯体（例えば、3-（2-カルボキシエチル）-4-ヒドロキシメチル-4-チアゾリン-2-チオエン及び3-カルボキシメチル-4-メチル-4-チアゾリン-2-チオエン）；イミダゾール、ピラゾール、ウラゾール、1,2,4-チアゾール及び1H-テトラゾール、3-アミノ-5-ベンジルチオ-1,2,4-トリアゾール及びベンゾトリアゾールから選択される窒素酸と銀との錯体または塩；サッカリン、5-クロロサリチルアルドキシム等の銀塩；メルカプチド類の銀塩等が挙げられる。好ましい銀源はベヘン酸銀、アラキジン酸銀および／またはステアリン酸銀である。

【0150】有機銀塩化合物は、水溶性銀化合物と銀と錯形成する化合物を混合することにより得られるが、正混合法、逆混合法、同時混合法、特開平9-127643号に記載されている様なコントロールドダブルジェット法等が好ましく用いられる。例えば、有機酸にアルカリ金属塩（例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなど）を加えて有機酸アルカリ金属塩ソープ（例えば、ベヘン酸ナトリウム、アラキジン酸ナトリウムなど）を作製した後に、コントロールドダブルジェットにより、前記ソープと硝酸銀などを添加して有機銀塩の結晶を作製する。その際にハロゲン化銀粒子を混在させてもよい。

【0151】本発明におけるハロゲン化銀粒子は光センサーとして機能するものである。本発明においては、画像形成後の白濁を低く抑えるため、及び良好な画質を得るために平均粒子サイズが小さい方が好ましく、平均粒子サイズが0.1μm以下、より好ましくは0.01~0.1μm、特に0.02~0.08μmが好ましい。ここでいう粒子サイズとは、ハロゲン化銀粒子が立方体或いは八面体のいわゆる正常晶である場合には、ハロゲン化銀粒子の稜の長さをいう。又、正常晶でない場合、例えば、球状、棒状、或いは平板状の粒子の場合には、ハロゲン化銀粒子の体積と同等な球を考えたときの直径をいう。またハロゲン化銀は単分散であることが好ましい。ここでいう単分散とは、下記式で求められる単分散度が40%以下をいう。更に好ましくは30%以下であり、特に好ましくは0.1%以上20%以下となる粒子である。

【0152】単分散度＝（粒径の標準偏差）／（粒径の平均値）×100

本発明においては、ハロゲン化銀粒子が平均粒径0.1μm以下で、かつ単分散粒子であることがより好ましく、この範囲にすることで画像の粒状性も向上する。

【0153】ハロゲン化銀粒子の形状については、特に制限はないが、ミラー指数〔100〕面の占める割合が高いことが好ましく、この割合が50%以上、更には70%以上、特に80%以上であることが好ましい。ミラー指数〔100〕面の比率は、増感色素の吸着における〔111〕面と〔100〕面との吸着依存性を利用した T. Tani; J. Imaging Sci., 29, 165 (1985) により求めることができる。

【0154】またもう一つの好ましいハロゲン化銀の形状は、平板粒子である。ここでいう平板粒子とは、投影面積の平方根を粒径rμmとして、垂直方向の厚みをhμmとした場合のアスペクト比＝r/hが3以上のものをいう。その中でも好ましくは、アスペクト比が3以上50以下である。また粒径は0.1μm以下であることが好ましく、さらに0.01~0.08μmが好ましい。これらは米国特許第5,264,337号、同5,314,798号、同5,320,958号等に記載されており、容易に目的の平板状粒子を得ることができる。本発明においてこれらの平板状粒子を用いた場合、さらに画像の鮮鋭性も向上する。

【0155】ハロゲン組成としては特に制限はなく、塩化銀、塩臭化銀、塩沃臭化銀、臭化銀、沃臭化銀、沃化銀のいずれであってもよい。本発明に用いられる写真乳剤は、P. Glafkides 著 Chimie et Physique Photographique (Paul Montel 社刊、1967年)、G. F. Duffin 著 Photographic Emulsion Chemistry (The Focal Press 刊、1966年)、V. L. Zelikan et al 著 Making and Coating Photographic Emulsion (The Focal Press 刊、1964年) 等に記載された方法を用いて調製することができる。

【0156】本発明に用いられるハロゲン化銀には、照度不軌改良や改良調整のために、元素周期律表の6族から10族に属する金属のイオン又は錯体イオンを含有することが好ましい。上記の金属としては、W、Fe、Co、Ni、Cu、Ru、Rh、Pd、Re、Os、Ir、Pt、Au が好ましい。

【0157】感光性ハロゲン化銀粒子は、ヌードル法、フロキュレーション法等、当業界で知られている方法の水洗により脱塩することができるが、本発明においては脱塩してもしなくてもよい。

【0158】本発明における感光性ハロゲン化銀粒子は、化学増感されていることが好ましい。好ましい化学

増感法としては、当業界でよく知られているように硫黄増感法、セレン増感法、テルル増感法、金化合物や白金、パラジウム、イリジウム化合物等の貴金属増感法や還元増感法を用いることができる。

【0159】本発明においては感光材料の失透を防ぐためには、ハロゲン化銀及び有機銀塩の総量は、銀量に換算して1m<sup>2</sup>当たり0.5g以上2.2g以下であることが好ましい。この範囲にすることで硬調な画像が得られる。また銀総量に対するハロゲン化銀の量は、重量比で50%以下、好ましくは25%以下、更に好ましくは0.1%～15%の間である。

【0160】本発明の熱現像材料には還元剤を内蔵させることが好ましい。好適な還元剤の例は、米国特許第3,770,448号、同3,773,512号、同3,593,863号、及びResearch Disclosure第17029及び29963に記載されており、次のものが挙げられる。

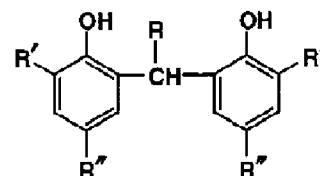
【0161】アミノヒドロキシシクロアルケノン化合物（例えば、2-ヒドロキシ-3-ペリジノ-2-シクロヘキセノン）；還元剤の前駆体としてアミノレダクトン類（reductones）エステル（例えば、ペリジノヘキサソースレダクトンモノアセテート）；N-ヒドロキシ尿素誘導体（例えば、N-p-メチルフェニル-N-ヒドロキシ尿素）；アルデヒド又はケトンのヒドラゾン類（例えば、アントラセンアルデヒドフェニルヒドラゾン）；ホスファ-アミドフェノール類；ホスファ-アミドアニリン類；ポリヒドロキシベンゼン類（例えば、ヒドロキノ、-メチル-ヒドロキノ、イソプロピルヒドロキノ及び（2,5-ジヒドロキシフェニル）メチルスルホン）；スルヒドロキサム酸類（例えば、ベンゼンスルヒドロキサム酸）；スルホンアミドアニリン類（例えば、4-（N-メタンスルホンアミド）アニリン）；2-テトラゾリルチオヒドロキノ類（例えば、2-メチル-5-（1-フェニル-5-テトラゾリルチオ）ヒドロキノ）；テトラヒドロキノキサリン類（例えば、1,2,3,4-テトラヒドロキノキサリン）；アミドオキシム類；アジン類；脂肪酸カルボン酸アリールヒドラザイド類とアスコルビン酸の組み合わせ；ポリヒドロキシベンゼンとヒドロキシルアミンの組み合わせ；レダクトン及び／又はヒドラジン；ヒドロキサム酸類；アジン類とスルホンアミドフェノール類の組み合わせ； $\alpha$ -シアノフェニル酢酸誘導体；ビス- $\beta$ -ナフトールと1,3-ジヒドロキシベンゼン誘導体の組み合わせ；5-ピラゾロン類；スルホンアミドフェノール還元剤；2-フェニルインダン-1,3-ジオン等；クロマン；1,4-ジヒドロピリジン類（例えば、2,6-ジメトキシ-3,5-ジカルボエトキシ-1,4-ジヒドロピリジン）；ビスフェノール類（例えば、ビス（2-ヒドロキシ-3-メチル-5-メチルフェニル）メタン、ビス（6-ヒドロキシ-m-トリ）メ

シトール（mesitol）、2,2-ビス（4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル）プロパン、4,4-エチリデン-ビス（2-メチル-6-メチルフェノール）、紫外線感応性アスコルビン酸誘導体；ヒンダードフェノール類；3-ピラゾリドン類。中でも特に好ましい還元剤は、ヒンダードフェノール類である。ヒンダードフェノール類としては、下記一般式（A）で表される化合物が挙げられる。

【0162】

【化63】

一般式(A)



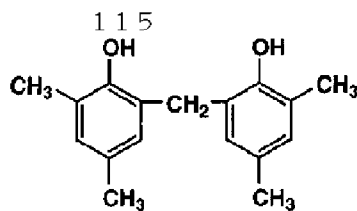
【0163】式中、Rは水素原子、又は炭素原子数1～10のアルキル基（例えば、-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>、2,4,4-トリメチルペンチル）を表し、R'及びR''は炭素原子数1～5のアルキル基（例えば、メチル、エチル、-メチル）を表す。

【0164】一般式（A）で表される化合物の具体例を以下に示す。ただし、本発明は、以下の化合物に限定されるものではない。

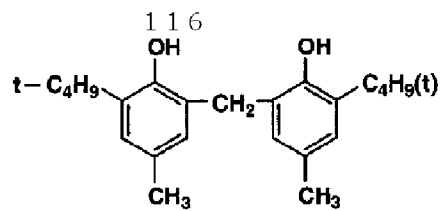
【0165】

【化64】

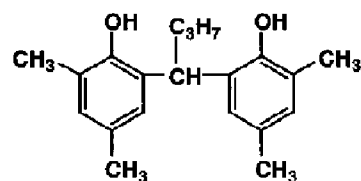
A-1



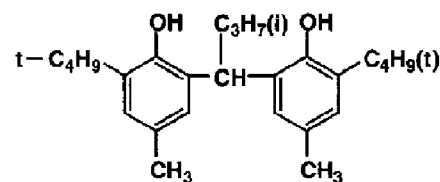
A-5



A-2



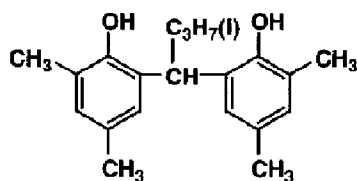
A-6



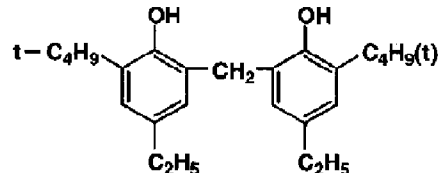
10

20

A-3

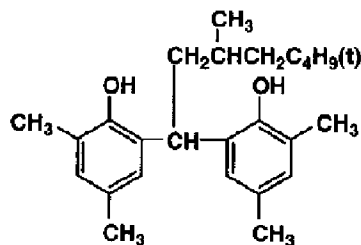


A-7



30

A-4



【0166】

【化65】

【0167】前記一般式(A)で表される化合物を始めとする還元剤の使用量は、好ましくは銀1モル当り $1 \times 10^{-2} \sim 10$ モル、特に $1 \times 10^{-2} \sim 1.5$ モルである。

【0168】本発明の熱現像感光材料に好適なバインダーは、透明又は半透明で、一般に無色であり、天然ポリマー合成樹脂やポリマー及びコポリマー、その他フィルムを形成する媒体、例えば：ゼラチン、アラビアゴム、ポリ(ビニルアルコール)、ヒドロキシエチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ポリ(ビニルピロリドン)、カゼイン、デンプン、ポリ(アクリル酸)、ポリ(メチルメタクリル酸)、ポリ(塩化ビニル)、ポリ(メタクリル酸)、コポリ(スチレン-無水マレイン酸)、コポリ(スチレン-アクリロニトリル)、コポリ(スチレン-ブタジエン)、ポリ(ビニルアセタール)類(例えば、ポリ(ビニルホルマール)及びポリ(ビニルブチラール))、ポリ(エステル)類、ポリ(ウレタン)類、フェノキシ樹脂、ポリ(塩化ビニリデン)、ポリ(エポキシド)類、

50

セルロースエステル類、ポリ（アミド）類がある。

【0169】親水性でも疎水性でもよいが、本発明においては、熱現像後のカブリを低減させるために、疎水性透明バインダーを使用することが好ましい。好ましいバインダーとしては、ポリビニルブチラール、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアクリル酸、ポリウレタンなどがあげられる。中でもポリビニルブチラール、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ポリエステルは特に好ましく用いられる。

【0170】感光材料の表面を保護したり擦り傷を防止するために、感光層の外側に非感光層を有することができる。これらの非感光層に用いられるバインダーは感光層に用いられるバインダーと同じ種類でも異なった種類でもよい。

【0171】本発明においては、熱現像の速度を速めるために、感光性層のバインダー量が $1.5 \sim 10 \text{ g/m}^2$ であることが好ましい。さらに好ましくは $1.7 \sim 8 \text{ g/m}^2$ である。 $1.5 \text{ g/m}^2$ 未満では、未露光部の濃度が大幅に上昇し、使用に耐えない場合がある。

【0172】本発明においては、感光性層側にマット剤を含有することが好ましく、熱現像後の画像の傷つき防止のためには、感光材料の表面にマット剤を配することが好ましく、そのマット剤を感光層側の全バインダーに対し、重量比で $0.5 \sim 30\%$ 含有することが好ましい。また、支持体をはさみ感光層の反対側に非感光層を設ける場合は、非感光層側の少なくとも1層中にマット剤を含有することが好ましく、感光材料のすべり性や指紋付着防止のためにも感光材料の表面にマット剤を配することが好ましく、そのマット剤を感光層側の反対側の層の全バインダーに対し、重量比で $0.5 \sim 40\%$ 含有することが好ましい。

【0173】マット剤の形状は、定形、不定形どちらでも良いが、好ましくは定形で、球形が好ましく用いられる。

【0174】本発明の熱現像感光材料は、支持体上に少なくとも一層の感光層を有している。支持体の上に感光層のみを形成しても良いが、感光層の上に少なくとも1層の非感光層を形成することが好ましい。感光層に通過する光の量又は波長分布を制御するために感光層と同じ側にフィルター染料層および／又は反対側にアンチハレーション染料層、いわゆるバックング層を形成しても良いし、感光層に染料又は顔料を含ませても良い。

【0175】これらの非感光性層には前記のバインダーやマット剤を含有することが好ましく、さらにポリシロキサン化合物やワックスや流動パラフィンのようなスベリ剤を含有してもよい。

【0176】また、本発明の熱現像感光材料には、塗布助剤として各種の界面活性剤が用いられる。中でもフッ素系界面活性剤が、帯電特性を改良したり、斑点状

の塗布故障を防ぐために好ましく用いられる。

【0177】感光層は複数層にしても良く、また階調の調節のため感度を高感層／低感層又は低感層／高感層にしても良い。

【0178】本発明に用いられる好適な色調剤の例は、Research Disclosure第17029号に開示されている。

【0179】本発明の熱現像感光材料には、現像を制御するため、分光増感効率を向上させるため、現像前後の保存性を向上させるためなどにメルカプト化合物、ジスルフィド化合物、チオン化合物を含有させることができる。

【0180】本発明の熱現像感光材料中には、かぶり防止剤が含まれて良い。各種の添加剤は感光層、非感光層、又はその他の形成層のいずれに添加しても良い。本発明の熱現像感光材料には、例えば界面活性剤、酸化防止剤、安定化剤、可塑剤、紫外線吸収剤、被覆助剤等を用いても良い。これらの添加剤及び上述したその他の添加剤はResearch Disclosure Item 17029 (1978年6月p. 9～15)に記載されている化合物を好ましく用いることができる。

【0181】本発明で用いられる支持体は、現像処理後に所定の光学濃度を得るため、及び現像処理後の画像の変形を防ぐためにプラスチックフィルム（例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリイミド、ナイロン、セルローストリアセテート、ポリエチレンナフタレート）であることが好ましい。

【0182】その中でも好ましい支持体としては、ポリエチレンテレフタレート（以下、PETと略す）及びシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体を含むプラスチック（以下、SPSと略す）の支持体が挙げられる。支持体の厚みとしては $50 \sim 300 \mu\text{m}$ 程度、好ましくは $70 \sim 180 \mu\text{m}$ である。

【0183】また熱処理したプラスチック支持体を用いることもできる。採用するプラスチックとしては、前記のプラスチックが挙げられる。支持体の熱処理とはこれらの支持体を製膜後、感光性層が塗布されるまでの間に、支持体のガラス転移点より $30^\circ\text{C}$ 以上高い温度で、好ましくは $35^\circ\text{C}$ 以上高い温度で、更に好ましくは $40^\circ\text{C}$ 以上高い温度で加熱することがよい。但し、支持体の融点を越えた温度で加熱しては本発明の効果は得られない。

【0184】本発明においては、帯電性を改良するために金属酸化物および／または導電性ポリマーなどの導電性化合物を構成層中に含ませることができる。これらはいずれの層に含有させてもよいが、好ましくは下引層、バックング層、感光層と下引の間の層などである。

【0185】

【実施例】

実施例1

119

(PET支持体の作製) PETペレットを130℃で4時間乾燥した後、300℃で溶融後T型ダイから押し出した後急冷し、未延伸のフィルムを作製した。これを周速の異なるロールを用い3.0倍に縦延伸、ついでテンターで4.5倍に横延伸を実施した。この時の温度はそれぞれ110℃、130℃であった。この後、240℃で20秒間熱固定後、これと同じ温度で横方向に4%緩和した。この後テンターのチャック部をスリッターした後、両端にナール加工を行い、4kg/cm<sup>2</sup>で巻き取った。このようにして巾2.4m、長さ800m、厚み10100μmのロールを得た。110、120、150、175μm等の厚みをもったPET支持体は、未延伸時\*

《下引塗布液a-1》

ブチルアクリレート(30重量%)

t-ブチルアクリレート(20重量%)

スチレン(25重量%)

2-ヒドロキシエチルアクリレート(25重量%)の共重合体ラテックス液

(固形分30%)

270g

(C-1)

0.6g

ヘキサメチレン-1,6-ビス(エチレンウレア)

0.8g

ポリスチレン微粒子(平均粒径3μm)

0.05g

コロイダルシリカ(平均粒径90μm)

0.1g

水で1Lに仕上げる

《下引塗布液b-1》

SnO<sub>2</sub>/Sb(9/1 重量比、平均粒径0.18μm)200mg/m<sup>2</sup>になる量

ブチルアクリレート(30重量%)

スチレン(20重量%)

グリシジルアクリレート(40重量%)の共重合体ラテックス液

(固形分30%)

270g

(C-1)

0.6g

ヘキサメチレン-1,6-ビス(エチレンウレア)

0.8g

水で1Lに仕上げる

引き続き、下引層A-1及び下引層B-1の上表面に、8W/m<sup>2</sup>・分のコロナ放電を施し、下引層A-1の上には、下記下引上層塗布液a-2を乾燥膜厚0.1μmになる様に、下引層A-2として、下引層B-1の上に※

\*のフィルムの膜厚調整を行い、あとは100μm支持体作製時と同様に行った。膜厚は断面を電子顕微鏡で撮影し長さを測定した。どの厚みのPETもガラス転移点は79℃であった。

【0186】(下引済みPET支持体の作製) PETフィルムの両面に8W/m<sup>2</sup>・分のコロナ放電処理を施し、一方の面に下記下引塗布液a-1を乾燥膜厚0.3μmになるように塗設し、乾燥させて下引層A-1とし、また反対側の面に下記帯電防止加工した下引塗布液b-1を乾燥膜厚0.3μmになるように塗設し、乾燥させて帯電防止加工下引層B-1とした。

【0187】

※は下記下引上層塗布液b-2を乾燥膜厚0.8μmになる様に、帯電防止機能をもつ下引上層B-2として塗設した。

【0188】

《下引上層塗布液a-2》

ゼラチン

0.08g/m<sup>2</sup>になる重量

(C-1)

0.2g

(C-2)

0.2g

(C-3)

0.1g

シリカ粒子(平均粒径3μm)

0.1g

水で1Lに仕上げる

《下引上層塗布液b-2》

(C-4)

60g

(C-5)を成分とするラテックス液(固形分20%)

80g

硫酸アンモニウム

0.5g

(C-6)

12g

ポリエチレングリコール(重量平均分子量600)

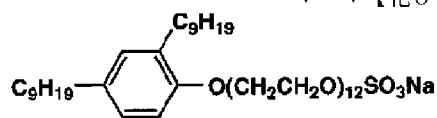
6g



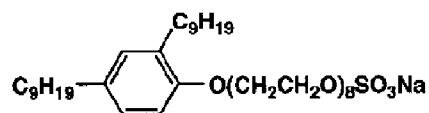
【0189】

\* \* 【化6 6】

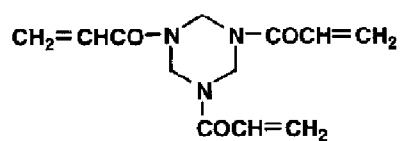
(C-1)



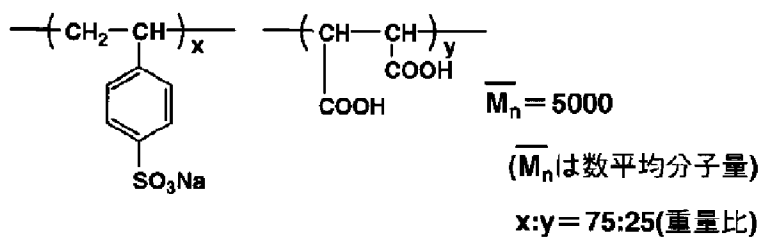
**(C-2)**



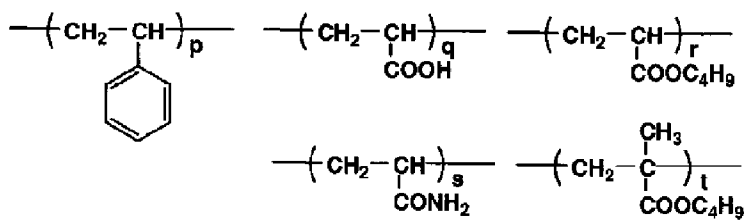
**(C-3)**



**(C-4)**



(C-5)

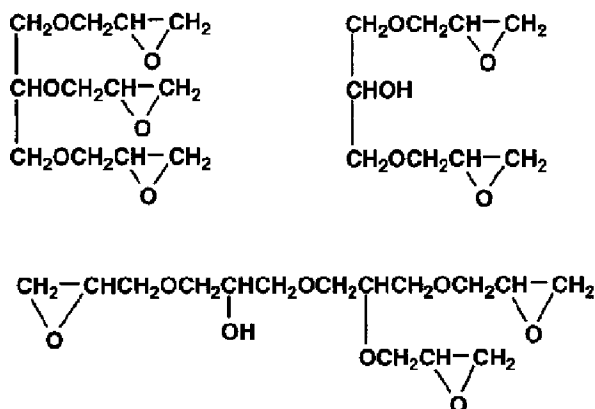


**p:q:r:s:t = 40:5:10:5:40(重量比)**

【 0 1 9 0 】

※ ※【化6 7】

## (C-6)



## の3種の混合物

【0191】(支持体の熱処理) 上記の下引済み支持体の下引乾燥工程において、支持体を140℃で加熱し、その後徐々に冷却した。下引の膜厚として、0.12μmとなるようにした。

【0192】(ハロゲン化銀乳剤Aの調製) 水900ml中にイナートゼラチン7.5g及び臭化カリウム10mgを溶解して、温度35℃、pHを3.0に合わせた後、硝酸銀74gを含む水溶液370mlと(60/38/2)のモル比の塩化ナトリウムと臭化カリウムと沃化カリウムを含む水溶液及び〔Ir(NO)Cl<sub>5</sub>〕塩を、銀1モル当たり1×10<sup>-6</sup>モル及び塩化ロジウム塩を銀1モル当たり1×10<sup>-6</sup>モルを、pAg7.7に保ちながらコントロールドダブルジェット法で添加した。その後4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデンを添加し、NaOHでpHを8.0、pAgを6.5に調整することで還元増感を行い、ハロゲン化銀乳剤Aを得た。この乳剤Aは平均粒子サイズ0.06μm、単分散度10%の投影直径面積の変動係数8%、〔100〕面比率87%の立方体沃臭化銀粒子であった。この乳剤Aにゼラチン凝集剤を用いて凝集沈降させ脱塩処理を行った。

【0193】(ベヘン酸Na溶液の調製) 945mlの純水にベヘン酸32.4g、アラキジン酸9.9g、ステアリン酸5.6gを90℃で溶解した。次に高速で攪拌しながら1.5Mの水酸化ナトリウム水溶液98ml\*

\*を添加した。次に濃硝酸0.93mlを加えた後、55℃に冷却して30分攪拌させてベヘン酸Na溶液を得た。

【0194】(ベヘン酸銀とハロゲン化銀乳剤Aのプレフォーム乳剤の調製) 上記のベヘン酸Na溶液に、前記ハロゲン化銀乳剤Aを15.1g添加し、水酸化ナトリウム溶液でpH8.1に調整した後に、1Mの硝酸銀溶液147mlを7分間かけて加え、さらに20分攪拌し、限外濾過により水溶性塩類を除去した。できたベヘン酸銀は平均粒子サイズ0.8μm、単分散度8%の粒子であった。分散物のフロックを形成後、水を取り除き、更に6回の水洗と水の除去を行った後乾燥させた。

【0195】(感光性乳剤の調製) できあがったプレフォーム乳剤を分割し、それにポリビニルブチラール(平均分子量3000)のメチルエチルケトン溶液(17wt%)を表1に示す膜厚となる量とトルエン107gを、徐々に添加して混合した後に、0.5mmサイズZrO<sub>2</sub>のビーズミルを用いたメディア分散機で、4000psiで30℃、10分間の分散を行った。

【0196】前記支持体上に以下の各層を両面同時塗布し、試料を作製した。尚、乾燥は60℃、15分間で行った。

【0197】〔バック面側塗布〕支持体のB-1層の上に以下の組成の液を塗布した。

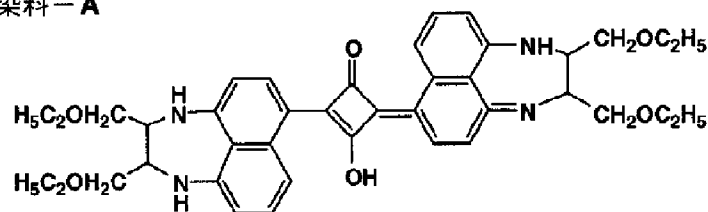
【0198】

セルロースアセテートブチレート(10%メチルエチルケトン溶液)	15ml/m <sup>2</sup>
染料-A	7mg/m <sup>2</sup>
染料-B	7mg/m <sup>2</sup>
マツト剤: 単分散度15%平均粒子サイズ8μm単分散シリカ	90mg/m <sup>2</sup>
C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>12</sub> C <sub>8</sub> F <sub>17</sub>	50mg/m <sup>2</sup>
C <sub>9</sub> F <sub>17</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -SO <sub>3</sub> Na	10mg/m <sup>2</sup>

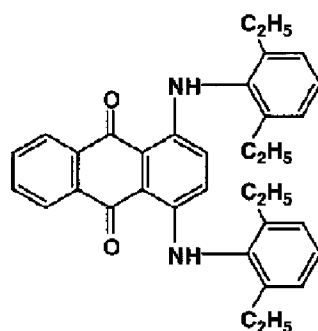
【0199】

\* \* 【化68】

## 染料-A



## 染料-B



【0200】〔感光層面側塗布〕

※塗布銀量が2.4 g/m<sup>2</sup>になる様に塗布した。

感光層1：支持体のA-1層の上に以下の組成の液を、※

【0201】

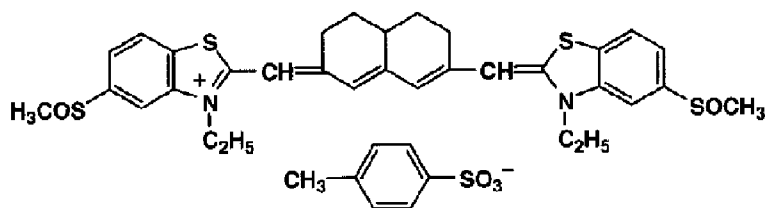
感光性乳剤	240 g
増感色素(0.1%メタノール溶液)	1.7 ml
ピリジニウムプロミドペルプロミド(6%メタノール溶液)	3 ml
臭化カルシウム(0.1%メタノール溶液)	1.7 ml
酸化剤(10%メタノール溶液)	1.2 ml
2-(4-クロロベンゾイル)安息香酸(12%メタノール溶液)	9.2 ml
2-メルカプトベンズイミダゾール(1%メタノール溶液)	11 ml
トリプロモメチルスルホキノリン(5%メタノール溶液)	17 ml
ヒドラジン誘導体(表1に示す)	0.4 g
シアノビニル化合物	4.0 g
硬調化促進剤P-51	0.3 g
フタラジン	0.6 g
4-メチルフタル酸	0.25 g
テトラクロロフタル酸	0.2 g
平均粒径3 μmの炭酸カルシウム	0.1 g
A-4(20%メタノール溶液)	20.5 ml
イソシアネート化合物(モーベイ社製、Desmodur N3300)	0.5 g

【0202】

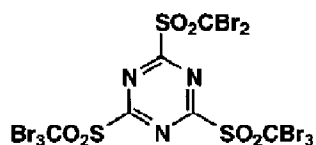
★ ★ 【化69】

127  
増感色素

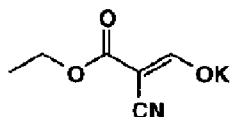
128



酸化剤



シアノビニル化合物



【0203】〔表面保護層塗布〕以下の組成の液を感光層の上になるよう同時塗布した。

\*【0204】

アセトン	5 ml/m <sup>2</sup>
メチルエチルケトン	21 ml/m <sup>2</sup>
セルロースアセテートブチレート	2.3 g/m <sup>2</sup>
メタノール	7 ml/m <sup>2</sup>
フタラジン	250 mg/m <sup>2</sup>
A-4 (20%メタノール溶液)	10 ml/m <sup>2</sup>
マツト剤：単分散度10%平均粒子サイズ4μm単分散シリカ	5 mg/m <sup>2</sup>
CH <sub>2</sub> =CHSO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	35 mg/m <sup>2</sup>
フッ素系界面活性剤 C <sub>12</sub> F <sub>25</sub> (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>10</sub> C <sub>12</sub> F <sub>25</sub>	10 mg/m <sup>2</sup>
C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -SO <sub>3</sub> Na	10 mg/m <sup>2</sup>

感光層側の表面のスムースター値は25 mmHgであり、バック側側の表面のスムースター値は200 mmHgであった。なおスムースター値の測定は、試料を未露光のまま、23℃、48%RHで2時間調湿し、同じ環境で感光層側の表面のスムースター値を、東洋電子工業(株)製SM-6Bにより測定した。

【0205】塗膜形成した後の試料を用い、バインダーを除去した後に、レプリカ法で電子顕微鏡観察して測定したところ、有機銀粒子は長軸径0.5±0.05 μm、短軸径0.4±0.05 μm、厚み0.01 μmの※50

※平板状粒子が全有機銀粒子の90%である単分散度5%の粒子であった。塗布した感光材料は、590 mm×61 m巻きのロール形状にし、明室装填用の包装形態とした。感光層の膜厚はプレフォーム乳剤を調製するところで使用したポリビニルブチラール(平均分子量3,000)を感光層調製の最後に添加し、表1の膜厚になるよう調製した。

【0206】〔露光および現像処理〕780 nmに発光ピークを有する半導体レーザーを搭載した、外面円筒式の自作のレーザー感光計を用いて露光した。自作の水平

搬送方式（ローラーはチドリローラーでオープンタイプの熱現像方式）の熱現像機を用いて、123℃、20秒の現像処理を行った。

【0207】《感度》カブリ濃度（fog）+濃度3.0を与える露光量の逆数を感度とし、実施例1は試料No. 7、実施例2は試料No. 5、実施例3は試料No. 4、実施例4は試料No. 6、実施例5は試料No. 13、実施例6は試料No. 1を100として相対感度で示した。

【0208】《プレヒート温度》熱現像機の熱現像部前のプレヒート部の温度を制御してプレヒート温度とした。プレヒート温度の記載がないものは、外気温とした。プレヒート時間は熱現像時間と同じ時間となるようにした。

【0209】《ガンマ》階調は特性曲線のカブリ濃度（fog）を差し引いて濃度0.1と濃度1.5の点を結ぶ直線の傾きとした。

【0210】《網点品質》レーザー感光計を用いて露光した試料の50%出力の網点を100倍ルーペで観察し、19段階評価した。「10.0」はフリッジがなく網点の境目が非常になめらかで最良の品質、「6.0」は網点周辺のガサツキは見られるが、通常のWETで処\*

\*理されるコンベンショナル銀塩のラス感材並で充分使用に耐えうる品質、「5.0」がガサツキ大きく使用下限レベル、「1.0」は点質がぼやけてたりガサツキがあまりにも多く、使用に適さない最低レベルとした。

【0211】《走査ムラ》各試料のアミ%が50%となるレーザー出力値でベタ露光したときの主走査側のムラを19段階評価した。「10.0」は濃度が高く、蛍光灯の光にかざしてもまったくムラが見えないレベル、「6.0」は正面から光をあてて反射光ではムラはまったく見られないが、太陽光のような強い光にかざしたときわずかにムラが見えるレベル、但し実用上はまったく問題ない。「5.0」は使用下限レベル、「1.0」は明らかにムラが見え、濃度が低いところは濃度が0.3以下であり使用不可の最低レベルとした。

【0212】《ΔS》熱現像機の搬送スピードを変え、現像時間40秒と20秒の感度差をlogEで表した。現像温度は123℃で、熱現像時間が40秒の時はプレヒート時間も40秒となる。

【0213】上記項目についての評価結果を表1に示す。

【0214】

【表1】

試料 No.	ヒドラジン 誘導体	感光層 膜厚 μm	プレヒート 温度 ℃	支持体厚 μm	感度 S	ガンマ	網点 品質	走査 ムラ	$\Delta S$ (40" - 20") logE	備考
1	—	13	—	100	30	3.8	3.5	4.0	0.25	比較
2	—	20	—	100	31	3.6	3.5	4.0	0.26	比較
3	—	30	—	100	35	3.7	3.5	4.0	0.25	比較
4	—	13	100	100	31	3.8	3.5	4.0	0.26	比較
5	—	20	100	100	32	3.8	3.5	4.0	0.25	比較
6	—	30	100	100	35	3.6	3.5	4.0	0.26	比較
7	H-26	13	—	100	100	20.0	8.5	3.5	0.29	比較
8	H-26	16	—	100	105	13.0	8.0	9.0	0.18	本発明
9	H-26	20	—	100	105	13.5	8.0	9.0	0.17	本発明
10	H-26	25	—	100	103	10.0	7.5	9.0	0.18	本発明
11	H-26	30	—	100	90	5.8	4.0	4.0	0.30	比較
12	H-26	16	—	110	115	12.8	8.0	9.0	0.13	本発明
13	H-26	16	—	120	117	12.5	8.0	9.0	0.13	本発明
14	H-26	16	—	150	113	11.9	8.0	9.0	0.14	本発明
15	H-26	16	—	175	102	11.5	8.0	9.0	0.21	本発明
16	H-26	16	100	100	120	12.7	8.0	9.0	0.12	本発明
17	H-26	20	100	100	118	13.2	8.0	9.0	0.13	本発明
18	H-26	25	100	100	117	9.8	7.5	9.0	0.13	本発明
19	H-26	16	100	110	120	12.4	8.0	9.0	0.10	本発明
20	H-26	16	100	120	120	12.1	8.0	9.0	0.09	本発明
21	H-26	16	100	150	120	11.3	8.0	9.0	0.11	本発明
22	H-26	16	100	175	105	11.0	8.0	9.0	0.20	本発明

【0215】表1から明らかなように、いずれの評価項目においても比較に比し、本発明が優れていることが分かる。

【0216】実施例2

\*ヒドラジン誘導体を表2に示す如く変え、感光層の添加の最後に微粒子として単分散シリカを添加（平均粒径と添加量は表2に示す）した以外は、実施例1と同様に試

\*50 料を作製し、露光、現像を行い、同様の評価を行った。

なお、感光層の膜厚は13 $\mu$ mである。

\*い、同様の評価を行った。評価結果を表2に示す。

【0217】平均粒径は電子顕微鏡で撮影し、不定形のシリカの(長辺+短辺)/2を粒径とし、300個測定した個数平均とした。実施例1と同様に露光、現像を行\*

【0218】  
【表2】

試料 No.	ヒドラジン 誘導体	平均 粒径 $\mu$ m	微粒子 添加量 mg/m <sup>2</sup>	プレート 温度 ℃	支持体厚 $\mu$ m	感度 S	解像 力	網点 品質	走査 ムラ	$\Delta S$ (40" - 20") logE	備考
1	—	—	—	—	100	30	3.7	3.5	4.0	0.25	比較
2	—	0.01	20	—	100	29	3.7	3.5	4.0	0.25	比較
3	—	0.10	20	—	100	25	3.5	3.5	4.0	0.27	比較
4	—	1.50	20	—	100	20	3.1	3.0	3.5	0.30	比較
5	H-27	—	—	—	100	100	19.2	9.0	4.5	0.37	比較
6	H-27	0.10	2	—	100	100	19.1	9.0	4.5	0.35	比較
7	H-27	0.10	65	—	100	100	5.5	4.5	4.0	0.38	比較
8	H-27	0.02	20	—	100	100	14.0	8.5	8.5	0.20	本発明
9	H-27	0.10	20	—	100	100	13.5	8.5	8.5	0.19	本発明
10	H-27	1.00	20	—	100	100	10.0	8.5	8.5	0.20	本発明
11	H-27	1.50	20	—	100	70	5.6	4.5	4.5	0.34	比較
12	H-27	0.10	20	100	100	110	13.2	9.0	9.0	0.14	本発明
13	H-27	0.10	20	—	120	105	13.2	9.0	9.0	0.16	本発明
14	H-27	0.10	20	100	120	115	13.1	9.0	9.0	0.12	本発明
15	H-27	0.10	20	100	150	110	13.5	8.5	9.0	0.14	本発明
16	H-27	0.10	20	—	175	95	13.4	8.5	8.5	0.20	本発明

【0219】表2から明らかなように、いずれの評価項目においても比較に比し、本発明が優れていることが分かる。

#### 【0220】実施例3

ヒドラジン誘導体を表3の如く変え、更に以下に示すようにハロゲン化銀乳剤を変えた以外は、実施例1と同様に試料を作製した。感光層の膜厚は13 $\mu$ mである。

【0221】ハロゲン化銀乳剤B～F：ハロゲン化銀乳剤Aと同様に調製したが、塩化ロジウム量を減らし、表3に示す感度差となるように調製した。

【0222】ハロゲン化銀乳剤G：ハロゲン化銀乳剤A※

※と同様に調製したが、コントロールダブルジェット法の添加時間をハロゲン化銀乳剤Aより長くすることによって粒径を大きくし、表3に示す感度差となるように調製した。

【0223】ハロゲン化銀乳剤A～Gのプレフォーム乳剤を調製した後、表3に示すような比率(A g m o l 比)で混合した。実施例1と同様に露光、現像を行い、同様の評価を行った。評価結果を表3に示す。

【0224】  
【表3】

試料 No.	ヒトランソ 誘導体	粒子 感度差	アレオ-A 乳剤	乳剤 比率% A:B~G	アレト 温度℃	支持体厚 μm	感度 S	ガンマ	網点 品質	走査 ムラ	$\Delta S$ (40" - 20" ) logE	備考
1	—	—	—	—	—	100	31	3.8	3.5	4.0	0.25	比較
2	—	0.01	A:B	50:50	—	100	33	4.0	3.5	4.0	0.27	比較
3	—	0.18	A:C	50:50	—	100	40	3.3	3.5	4.0	0.44	比較
4	H-28	—	A	—	—	100	100	20.0	9.0	3.5	0.35	比較
5	H-28	0.01	A:B	50:50	—	100	103	20.0	9.0	3.5	0.36	比較
6	H-28	0.18	A:C	50:50	—	100	110	19.0	5.0	3.5	0.48	比較
7	H-28	0.01	A:B	50:50	90	100	106	21.0	9.0	4.0	0.37	比較
8	H-28	0.18	A:C	50:50	90	100	111	19.6	5.0	3.5	0.50	比較
9	H-28	0.01	A:B	50:50	90	120	106	20.2	9.0	4.0	0.35	比較
10	H-28	0.18	A:C	50:50	90	120	111	19.8	5.0	3.5	0.34	比較
11	H-28	0.03	A:D	50:50	—	100	108	13.5	8.5	8.5	0.22	本発明
12	H-28	0.05	A:E	50:50	—	100	115	13.4	8.5	8.5	0.23	本発明
13	H-28	0.15	A:F	50:50	—	100	111	13.9	8.5	8.5	0.23	本発明
14	H-28	0.03	A:D	50:50	90	100	112	13.4	9.0	8.5	0.20	本発明
15	H-28	0.05	A:E	50:50	90	100	119	13.0	9.0	8.5	0.20	本発明
16	H-28	0.15	A:F	50:50	90	100	113	13.1	9.0	8.5	0.21	本発明
17	H-28	0.05	A:E	50:50	—	110	115	12.9	9.0	8.5	0.20	本発明
18	H-28	0.05	A:E	50:50	—	120	117	12.6	9.0	8.5	0.20	本発明
19	H-28	0.05	A:E	50:50	—	150	116	12.8	9.0	8.5	0.21	本発明
20	H-28	0.05	A:E	50:50	—	175	110	13.4	8.5	8.0	0.23	本発明
21	H-28	0.05	A:E	50:50	90	120	125	12.5	9.0	9.0	0.17	本発明
22	H-28	0.05	A:E	10:90	—	100	105	13.1	8.0	8.0	0.22	本発明
23	H-28	0.05	A:E	90:10	—	100	108	13.5	8.0	8.5	0.22	本発明
24	H-28	0.05	A:E	5:95	—	100	100	18.8	9.0	8.5	0.24	比較
25	H-28	0.05	A:E	95:5	—	100	100	18.6	9.0	8.5	0.24	比較
26	H-28	0.05	A:G	50:50	—	100	115	13.3	8.5	8.5	0.22	本発明

【0225】表3から明らかなように、いずれの評価項目においても比較に比し、本発明が優れていることが分かる。

#### 【0226】実施例4

硬調化剤を表4の如く変え、シアノビニルは除き、表4に示すレドックス化合物を感光層調製の添加剤の最後に\*

\* 0.4 g添加した以外は、実施例1と同様に試料を作製した。感光層の膜厚は13μmである。実施例1と同様に露光、現像を行い、同様の評価を行った。評価結果を表4に示す。

#### 【0227】

【表4】

135

136

試料 No.	一般式 (6)	レジスト 化合物	プレート 温度℃	支持体厚 μm	感度 S	γ	網点 品質	走査 ムラ	$\Delta S$ (40" - 20") logE	備考
1	—	—	—	100	32	3.7	3.5	4.0	0.25	比較
2	—	RE-7	—	100	20	3.0	3.0	4.0	0.47	比較
3	—	RE-7	110	100	25	3.1	3.0	3.5	0.44	比較
4	—	RE-7	—	120	20	3.0	3.0	4.0	0.47	比較
5	—	RE-7	110	120	25	2.9	3.0	3.5	0.44	比較
6	57-1	—	—	100	100	18.7	9.0	4.5	0.30	比較
7	57-1	—	110	100	105	18.9	8.5	4.5	0.28	比較
8	57-1	—	—	120	105	18.6	9.0	4.5	0.30	比較
9	57-1	—	110	120	107	18.7	8.5	4.5	0.28	比較
10	57-1	RE-7	—	100	98	13.0	8.0	8.0	0.22	本発明
11	57-1	RE-10	—	100	99	13.2	8.0	8.0	0.21	本発明
12	57-1	T-53	—	100	97	12.5	8.0	8.0	0.21	本発明
13	57-1	T-57	—	100	100	12.8	8.0	8.0	0.21	本発明
14	57-1	RE-7	110	100	101	12.9	8.5	8.0	0.20	本発明
15	57-1	RE-10	110	100	102	13.0	8.5	8.0	0.21	本発明
16	57-1	T-53	110	100	104	12.6	8.5	8.0	0.20	本発明
17	57-1	T-57	110	100	102	12.6	8.5	8.0	0.21	本発明
18	57-1	RE-7	—	120	101	12.7	8.0	8.5	0.20	本発明
19	57-1	RE-10	—	120	104	12.9	8.0	8.5	0.21	本発明
20	57-1	T-53	—	120	102	12.4	8.0	8.5	0.20	本発明
21	57-1	T-57	—	120	101	12.3	8.0	8.5	0.21	本発明
22	57-1	RE-7	110	120	110	12.5	9.0	9.0	0.18	本発明
23	57-1	RE-10	110	120	108	12.6	9.0	9.0	0.19	本発明
24	57-1	T-53	110	120	107	12.2	9.0	9.0	0.19	本発明
25	57-1	T-57	110	120	106	12.2	9.0	9.0	0.19	本発明

【0228】表4から明らかなように、いずれの評価項目においても比較に比し、本発明が優れていることが分かる。

#### 【0229】実施例5

ヒドラジン誘導体を表5の如く変え、バック面の染料量を表5の780nmのAbsになるように添加した以外\*

\*は、実施例1と同様に試料を作製した。感光層の膜厚は13μmである。実施例1と同様に露光、現像を行い、同様の評価を行った。評価結果を表5に示す。

#### 【0230】

#### 【表5】



試料 No.	ヒドラジン 誘導体	ハッパング Abs 780nm	アレート 温度 ℃	支持体厚 μm	感度 S	ガンマ	網点 品質	走査 ムラ	ΔS (40" - 20") logE	備考
1	—	0.8	—	100	33	3.1	3.5	4.0	0.26	比較
2	—	0.2	—	100	35	3.3	3.0	3.5	0.24	比較
3	—	0.8	100	100	34	3.1	3.5	4.0	0.23	比較
4	—	0.2	100	100	36	3.3	3.0	3.5	0.23	比較
5	—	0.8	—	120	32	3.2	3.5	4.0	0.24	比較
6	—	0.2	—	120	36	3.3	3.0	3.5	0.23	比較
7	—	0.8	100	120	37	3.4	3.5	4.0	0.23	比較
8	—	0.2	100	120	38	3.3	3.0	3.5	0.24	比較
9	—	0.6	—	100	33	3.3	3.5	3.5	0.22	比較
10	—	0.6	100	100	34	3.2	3.5	3.5	0.23	比較
11	—	0.6	—	120	33	3.4	3.5	3.5	0.23	比較
12	—	0.6	100	120	34	3.4	3.5	3.5	0.23	比較
13	H-29	0.8	—	100	100	19.2	8.5	4.5	0.30	比較
14	H-29	0.8	100	100	105	19.7	8.5	4.5	0.29	比較
15	H-29	0.8	—	120	105	19.2	8.5	4.5	0.29	比較
16	H-29	0.8	100	120	107	19.7	8.5	4.5	0.29	比較
17	H-29	0.2	—	100	110	19.0	8.5	4.0	0.30	比較
18	H-29	0.2	100	100	113	19.2	8.5	4.0	0.29	比較
19	H-29	0.2	—	120	112	19.1	8.5	4.0	0.30	比較
20	H-29	0.2	100	120	114	19.3	8.5	4.0	0.29	比較
21	H-29	0.3	—	100	110	13.5	8.0	8.0	0.18	本発明
22	H-29	0.3	100	100	112	13.6	8.0	8.0	0.19	本発明
23	H-29	0.3	—	120	113	13.4	8.0	8.0	0.18	本発明
24	H-29	0.3	100	120	116	13.4	8.0	8.0	0.17	本発明
25	H-29	0.6	—	100	109	13.0	8.0	8.5	0.18	本発明
26	H-29	0.6	100	100	111	13.0	8.0	8.5	0.17	本発明
27	H-29	0.6	—	120	111	12.8	8.0	8.5	0.17	本発明
28	H-29	0.6	100	120	115	12.7	8.5	8.5	0.16	本発明

【0231】表5から明らかなように、いずれの評価項目においても比較に比し、本発明が優れていることが分かる。

【0232】実施例6

ヒドラジン誘導体としてH-30を使用し、表6、表7\*30

\*に示す構成の試料を作製した。実施例1と同様に露光、現像を行い、同様の評価を行った。評価結果を表6、表7に示す。

【0233】

【表6】

試料 No.	感光層 膜厚 $\mu\text{m}$	微粒子		HDPン化粒子		粒子 比率 %	レドックス 化合物	バックグ Abs 780nm	プレート 温度 $^{\circ}\text{C}$	支持 体厚 $\mu\text{m}$
		平均粒径 $\mu\text{m}$	添加量 $\text{mg}/\text{m}^2$	感度差 $\log E$	粒子					
1	12	0.05	1	0.01	A : B	50 : 50	—	0.9	—	100
2	12	0.05	1	0.01	A : B	50 : 50	—	0.9	100	100
3	12	0.05	1	0.01	A : B	50 : 50	—	0.9	—	120
4	12	0.05	1	0.01	A : B	50 : 50	—	0.9	100	120
5	16	0.05	25	—	—	—	—	0.9	—	100
6	16	0.05	1	0.05	A : E	50 : 50	—	0.9	—	100
7	16	0.05	1	—	—	—	RE-7	0.9	—	100
8	16	0.05	1	—	—	—	—	0.6	—	100
9	16	0.05	25	—	—	—	—	0.9	100	120
10	16	0.05	1	0.05	A : E	50 : 50	—	0.9	100	120
11	16	0.05	1	—	—	—	RE-7	0.9	100	120
12	16	0.05	1	—	—	—	—	0.6	100	120
13	16	0.05	25	0.05	A : E	50 : 50	—	0.9	—	100
14	16	0.05	25	—	—	—	—	0.6	—	100
15	16	0.05	25	0.05	A : E	50 : 50	—	0.9	100	120
16	16	0.05	25	—	—	—	—	0.6	100	120
17	16	0.05	1	0.05	A : E	50 : 50	—	0.6	—	100
18	16	0.05	1	0.05	A : E	50 : 50	—	0.6	100	120
19	12	0.05	25	0.05	A : E	50 : 50	—	0.9	—	100
20	12	0.05	25	—	—	—	RE-7	0.9	—	100
21	12	0.05	25	—	—	—	—	0.6	—	100
22	12	0.05	25	0.05	A : E	50 : 50	—	0.6	—	100
23	12	0.05	25	0.05	A : E	50 : 50	—	0.9	100	120
24	12	0.05	25	—	—	—	RE-7	0.9	100	120
25	12	0.05	25	—	—	—	—	0.6	100	120
26	12	0.05	25	0.05	A : E	50 : 50	—	0.6	100	120
27	12	0.05	1	0.05	A : E	50 : 50	RE-7	0.9	—	100
28	12	0.05	1	0.05	A : E	50 : 50	—	0.6	—	100
29	12	0.05	1	0.05	A : E	50 : 50	RE-7	0.9	100	120
30	12	0.05	1	0.05	A : E	50 : 50	—	0.6	100	120
31	12	0.05	1	—	—	—	RE-7	0.6	—	100
32	12	0.05	1	—	—	—	RE-7	0.6	100	120
33	16	0.05	25	0.05	A : E	50 : 50	RE-7	0.9	—	100
34	16	0.05	25	0.05	A : E	50 : 50	—	0.6	—	100
35	16	0.05	25	—	—	—	RE-7	0.6	—	100
36	16	0.05	1	0.05	A : E	50 : 50	RE-7	0.6	—	100
37	12	0.05	25	0.05	A : E	50 : 50	RE-7	0.6	—	100
38	16	0.05	25	0.05	A : E	50 : 50	RE-7	0.6	—	100
39	16	0.05	25	0.05	A : E	50 : 50	RE-7	0.9	100	120
40	16	0.05	25	0.05	A : E	50 : 50	—	0.6	100	120
41	16	0.05	25	—	—	—	RE-7	0.6	100	120
42	16	0.05	1	0.05	A : E	50 : 50	RE-7	0.6	100	120
43	12	0.05	25	0.05	A : E	50 : 50	RE-7	0.6	100	120
44	16	0.05	25	0.05	A : E	50 : 50	RE-7	0.6	100	120

【0234】

\* \* 【表7】

試料 No.	感度 S	ガンマ	網点 品質	走査 ムラ	$\Delta S(40'' - 20'')$ logE	備考
1	100	20.0	9.0	4.0	0.30	比較
2	101	20.1	9.0	4.0	0.29	比較
3	102	20.5	9.0	4.0	0.30	比較
4	103	20.6	9.0	4.0	0.28	比較
5	102	13.5	9.0	8.5	0.19	本発明
6	105	13.2	9.0	8.5	0.19	本発明
7	100	13.0	9.0	8.5	0.20	本発明
8	105	13.1	9.0	8.5	0.19	本発明
9	108	13.3	9.0	8.5	0.19	本発明
10	110	13.0	9.0	8.5	0.19	本発明
11	105	12.9	9.0	8.5	0.20	本発明
12	112	12.8	9.0	8.5	0.18	本発明
13	113	12.7	9.0	8.5	0.18	本発明
14	116	12.5	9.0	8.5	0.17	本発明
15	117	12.5	9.0	8.5	0.17	本発明
16	118	12.3	9.0	8.5	0.17	本発明
17	118	12.8	8.5	8.5	0.18	本発明
18	119	12.5	9.0	9.0	0.17	本発明
19	115	12.9	8.5	8.5	0.18	本発明
20	110	12.8	8.5	8.5	0.19	本発明
21	113	12.7	8.5	8.5	0.18	本発明
22	116	12.8	8.5	8.5	0.18	本発明
23	119	12.6	9.0	8.5	0.18	本発明
24	112	12.5	9.0	8.5	0.19	本発明
25	119	12.3	9.0	9.0	0.18	本発明
26	119	12.2	9.0	9.0	0.17	本発明
27	109	13.2	8.5	8.5	0.19	本発明
28	115	13.0	8.5	8.5	0.17	本発明
29	112	12.8	9.0	9.0	0.19	本発明
30	118	12.5	9.0	9.0	0.17	本発明
31	108	13.6	8.5	8.5	0.18	本発明
32	110	13.4	8.5	8.5	0.18	本発明
33	107	12.8	9.0	8.5	0.18	本発明
34	110	12.5	9.0	8.5	0.17	本発明
35	106	12.3	8.5	8.5	0.18	本発明
36	108	12.2	8.5	8.5	0.18	本発明
37	107	12.2	8.5	8.5	0.18	本発明
38	107	12.3	8.5	8.5	0.18	本発明
39	110	12.5	9.0	8.5	0.18	本発明
40	115	12.3	9.0	8.5	0.16	本発明
41	111	12.0	9.0	8.5	0.17	本発明
42	118	12.0	9.0	9.0	0.17	本発明
43	115	12.0	9.0	9.0	0.17	本発明
44	118	11.8	9.0	9.0	0.17	本発明

【0235】表6、表7から明らかなように、いずれの評価項目においても比較に比し、本発明が優れていることが分かる。

【0236】

\*【発明の効果】本発明によって、硬調化剤を使用する製版用熱現像感光材料において、網点品質を劣化させることなく軟調化させることができ、レーザー露光走査での走査ムラを軽減することができた。

\*